

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт Нефти и газа
институт
Разработка и эксплуатации нефтяных и газовых
месторождений
кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

Н.Д. Булчаев

подпись

инициалы, фамилия

« _____ » _____ 2017 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
МЕТОДЫ БОРЬБЫ С БАКТЕРИАЛЬНОЙ
КОРРОЗИЕЙ ДЛЯ УСЛОВИЙ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ
В УСЛОВИЯХ ВАНКОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

тема

23.04.03 «Эксплуатация транспортно-технологических машин и
комплексов»

код и наименование направления

23.04.03.05 «Управление разработкой нефтяных
месторождений»

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель

подпись, дата

Зав. кафедрой, кан-т

техн. наук, доцент Н.Д. Булчаев

должность,

инициалы, фамилия

ученая степень

Выпускник

подпись, дата

П.В. Обухова

инициалы, фамилия

Красноярск 2017

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт Нефти и газа
институт
Разработка и эксплуатации нефтяных и газовых
месторождений
кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ Н.Д. Булчаев
подпись инициалы, фамилия
« ____ » _____ 2017 г

**ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме магистерской диссертации**

Студенту _____ Обуховой Полине Владимировне
фамилия, имя, отчество

Группа _____ НМ15-05М _____ Направление(специальность) _____ 23.04.03.05
номер код

Управление разработкой нефтяных месторождений
наименование

Тема выпускной квалификационной работы _____ Методы борьбы с бактериальной
коррозией для условий нефтегазодобычи в условиях Ванкорского нефтяного
месторождения

Утверждена приказом по университету № _____ от _____

Руководитель ВКР _____ Н.Д. Булчаев, Зав. кафедрой, кан-т техн. наук, доцент
инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы

Исходные данные для ВКР _____ тексты и графические материалы отчетов и научно-
исследовательских работ ООО «РН-Ванкор», АО «Востсибнефтегаз»,
_____ ООО «РН-Юганскнефтегаз»;
_____ фондовая и периодическая литература;
_____ электронные ресурсы;
_____ пакет информации по геологической характеристике Ванкорского

месторождения, физико-химическим свойствам флюидов.

Перечень разделов ВКР 1. Анализ основных факторов, вызывающих развитие
коррозии на объектах нефтепромыслов.

2. Механизм биологической коррозии

3. Методы предотвращения и борьбы с биологической коррозией

Перечень графического материала _____

Руководитель ВКР

подпись

Н.Д. Булчаев

инициалы, фамилия

Задание принял к исполнению

подпись

П.В. Обухова

инициалы фамилия

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит главы 4, стр. 98, рис. 11, таб. 12, источников 26.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: БАКТЕРИАЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ, БИОЗАРАЖЕНИЕ, СУЛЬФАТВОСТАНАВЛИВАЮЩИЕ БАКТЕРИИ, СЕРОВОДОРОД, БАКТЕРИЦИДЫ, БИОСТАТЫ, МЕТОДЫ, ЗАЩИТА, ИНГИБИТОР, ОБРАБОТКА, ВАНКОРСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ, ПОДДЕРЖАНИЕ ПЛАСТОВОГО ДАВЛЕНИЯ, НАГНЕТАТЕЛЬНАЯ СКВАЖИНА.

Цель работы является анализ и разработка технологий по борьбе с биологической коррозией.

В работе приведена специфика и механизм бактериального заражения нефтепромысловой среды. Рассмотрены разрабатываемые, применяемые и перспективные технологии и целесообразность их применения на объектах добычи, подготовки и транспортировки нефти и газа. Произведен анализ методов борьбы биозаражения применительно к Ванкорскому месторождению.

Для выполнения дипломной работы использовался текстовый редактор Microsoft Word. Презентация подготовлена с помощью Microsoft Power Point.

ABSTRACT

The whole volume of Master's dissertation is 4 chapters, 98 pages including 11 figures, 14 tables and 26 references.

KEYWORDS: BACTERIAL CORROSION, BIOLOGICAL CONTAMINATION, SULFATE-REDUCING BACTERIUM, HYDROGEN SULFIDE, BACTERICIDE, BIOSTAT, METHODS, PROTECTING, INHIBITOR, TREATING, THE VANKOR FIELD, RESERVOIR PRESSURE MAINTENANCE, INTAKE WELL.

The goal of the work is analysis and process development of controlling bacterial corrosion.

The specific features and mechanism of bacterial contamination of the oilfield environment are given in the work. The developed, applied and prospective technologies and expediency of their application at oil and gas production, preparation and transportation facilities are considered. An analysis of the methods of bioremediation control applied to the Vankor field was made.

The Microsoft word is used as a text editor to reform this work. The presentation was prepared using Microsoft Power Point.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ, ВЫЗЫВАЮЩИХ РАЗВИТИЕ КОРРОЗИИ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВ.....	8
1.1 Основные объекты нефтегазодобычи, подвергающиеся осложнениям	8
1.1.1 Коррозия обсадных колонн и ее причины.....	9
1.1.2 Коррозия насосно-компрессорных труб, скважинных насосов и штанг.....	10
1.1.3 Коррозия оборудования системы сбора и транспорта нефти.....	11
1.1.4 Коррозия оборудования системы сбора и транспорта газа.....	14
1.1.5 Коррозия оборудования систем ППД.....	14
1.1.6 Характеристика коррозионной агрессивности промышленной среды	15
1.2 Постановка цели и задач диссертации	20
2 МЕХАНИЗМ БИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ.....	22
3 МЕТОДЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ И БОРЬБЫ С БАКТЕРИАЛЬНОЙ КОРРОЗИЕЙ.....	44
3.1 Химическое воздействие	45
3.1.1 Добавление бактерицида для устранения СВБ.....	46
3.1.2 Обработка биостатом, который контролирует рост бактерий	49
3.1.3 Методы проведения бактерицидных обработок	59
3.1.4 Методы проведения ингибирования погружного скважинного оборудования ..	65
3.1.5 Технология задавки ингибитора коррозии в ПЗП	65
3.1.6 Технология периодического дозирования ингибитора коррозии в затрубное пространство скважины	68
3.1.7 Технология непрерывного дозирования ингибитора коррозии с помощью УД (УДХ)	70
3.1.8 Технология непрерывного дозирования с помощью скважинного контейнера ..	71
3.1.9 Применение защитных покрытий, стойких к воздействию микроорганизмов ..	75
3.2 Физические методы борьбы с биологической коррозией	79
3.2.1 Обеззараживание воды ультрафиолетом с ультразвуком	79
3.2.2 Подавление жизнедеятельности микроорганизмов с помощью МГДО	81
4 ОЦЕНКА БАКТЕРИЦИДНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАГЕНТОВ ОТНОСИТЕЛЬНО ПЛАНКТОНОВЫХ ФОРМ СВБ НА ПРИМЕРЕ ВАНКОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	86
4.1 Анализ отложений с НКТ и УЭЦН скважин Ванкорского месторождения.....	86
4.2 Оценка биозараженности нефтепромысловых сред Ванкорского месторождения ..	87
4.3 Исследование эффективности применения биоцидов в отношении форм СВБ	91
4.4 Возможность применения МГДО	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	Ошибка! Закладка не определена.6
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	Ошибка! Закладка не определена.7

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АТФ – Аденозинтрифосфат;
БРХ – блок реагентного хозяйства;
ДНС – дожимная насосная станция;
КВЧ – количество взвешенных частиц;
КНС – кустовая насосная станция;
МГДО – магнитогазодинамические обработки;
НКТ – насосно-компрессорные трубы;
НСП – нефтесборный пункт;
ПАВ – поверхностно-активные вещества;
ПЗП – призабойная зона пласта;
ППД – система поддержания пластового давления;
РВС – резервуар вертикальный стальной;
СВБ – сульфатвосстанавливающие бактерии;
СП – сепарационные пункты;
УДХ – установка дозирования реагента;
УОБ – углеводородокисляющие бактерии;
УПН – установка подготовки нефти;
УПСВ – установка предварительного сброса воды;
ЦНС – центральная насосная станция;
ЧСА – четвертичные соли аммония.

ВВЕДЕНИЕ

Подземное и наземное нефтепромысловое оборудование в процессе эксплуатации подвергаются процессу коррозии.

Одним из возможных факторов ускоренной коррозии может являться микробиологическая коррозия. По данным различных литературных источников [1, 2], на долю биокоррозии приходится от 50 до 80% коррозионных повреждений трубопроводов. Одной из причин активации микробиологических процессов на оборудовании нефтегазовой отрасли является применение заводнения нефтяных пластов. В частности, микроорганизмы интенсивно развивается там, где для закачки используются пресные или слабоминерализованные воды. Данная среда становится благоприятна для бактерий, продуцирующих сероводород, что вызывает коррозию металла и оказывает электрохимическое воздействие на сталь в пластовых условиях.

Помимо разрушительного воздействия сероводорода на металл, он ухудшает свойство продукции скважин, а также биомассы бактерий и сульфид железа ухудшат свойства призабойной зоны нагнетательных скважин, снижая на 30-40 % проницаемость и ухудшая показатели разработки месторождений.

В начальный период эксплуатации состояние оборудования определяется качеством проектирования и строительства. Далее ввиду появления ряда факторов, характеризующих способ разработки месторождения и др., меняются сами условия, в котором работает оборудование. При своевременном обнаружении коррозионных разрушений, определении причин, их величины и выборе защитных мероприятий возможно осуществление успешной защиты оборудования добычи, подготовки и транспортировки нефти и газа.

В работе рассмотрены виды коррозии, которой подвергаются скважины, трубопроводы и оборудование нефтегазовой отрасли, причины коррозии, особенности развития и изучения биологического заражения, а также способы защиты от него.

1 АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ, ВЫЗЫВАЮЩИХ РАЗВИТИЕ КОРРОЗИИ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВ

1.1 Основные объекты нефтегазодобычи, подвергающиеся осложнениям

Физико-химические свойства пластовой продукции, т.е. нефти, газа и воды определяют их коррозионные свойства, в первую очередь свойствами воды. Однако, результирующая агрессивность скважинной продукции зависит также от ряда внутренних и внешних факторов, связанных с конкретными условиями. Это условия залегания нефти, газа и воды в пласте, стадии, способа разработки и эксплуатации месторождения, а также технологии добычи, подготовки и транспорта[3,4].

К нефтепромысловому оборудованию относится совокупность агрегатов и систем, необходимых для существования нефтегазовой отрасли. В первую очередь это техника для бурения, освоения и ремонта скважин, оборудование для подготовки, хранения и транспортировки.

По воздействию коррозионных факторов нефтепромысловое оборудование можно классифицировать следующим образом:

1) Буровое оборудование, в первую очередь обсадные колонны. Также к данной категории относятся цементировочное, противовыбросное оборудование, насосно-компрессорные трубы, штанги, металлоконструкции буровых установок, АСУ, фонтанные елки, фланцы, краны и др.

2) Система ППД. Включает в себя участки водозабора, магистрали подвода воды, очистные сооружения подготовки воды к закачке ее в нефтяной пласт, кустовые насосные станции высокого давления, находящиеся на территории промысла, разводящие трубопроводы с водораспределительными гребёнками, от которых вода идет к нагнетательным скважинам.

3) Системы сбора и транспорта нефти и газа. Она состоит в общем из оборудования для сбора и транспорта пластовых флюидов на территории нефтепромысла.

4) Оборудование подготовки нефти и газа. Это различные машины и агрегаты, такие как сепараторы, обессоливающие и обезвоживающие системы,

абсорберы, подогреватели, печи и теплообменники, газокompрессорные станции, деэмульсаторы, дегазаторы и др.

5) Оборудование для хранения нефти и газа. Для хранения нефти, темных и светлых нефтепродуктов, масел и конденсата применяют емкости и резервуары различных типов и объемов. Коррозионному разрушению наиболее подвержено оборудование и системы, в рабочей среде которого содержится вода в каком-либо агрегатном состоянии, что часто способствует развитию коррозии.

1.1.1 Коррозия обсадных колонн и ее причины

Обсадная колонна является составной частью оборудования скважины. Через цементное кольцо она частично или полностью контактирует с коррозионно-агрессивными компонентами пород. Строительство скважины не может обойтись без цементированного скважинного ствола. В случае нарушения герметичности обсадных колонн часто происходит изменение физико-химических свойств жидкостей водоносных и продуктивных горизонтов, нарушение режима работы, а также появление экологических проблем. Восстановление герметичности ствола скважины требует проведения ремонтных работ, простоев. В следствие чего увеличивается время контакта скважин с коррозионно-агрессивными компонентами. Скорость движения коррозии также увеличивается с повышением давления, температуры.

Обсадная колонна подвергается коррозии как с внешней (контактирует с различными по составу, структуре и насыщенности пластами), так и с внутренней стороны (с пластовой водой, нефтью, и попутными газами), причем коррозионное разрушение внешней стенки является преобладающим.

В местах контакта с агрессивными компонентами развивается электрохимическая коррозия. После окончания бурения, коррозионное воздействие продолжается за счет влияния компонентов среды в условиях статики. При смене режима в нефте- и водоносных пластах происходит продвижение воды в радиальном и вертикальном направлениях. Таким образом процесс коррозии начинает протекать в динамических условиях.

Целый ряд факторов оказывает влияние на скорость коррозии металла обсадной колонны. Это в первую очередь содержание углекислого газа, кислорода, сероводорода, а также кислотность, скорость движения среды, температура, высокая минерализация и наличие коррозионно-опасных микроорганизмов.

Внутренняя стенка обсадных колонн подвергается чаще локальной коррозии под воздействием сероводорода и углекислого газа, особенно в присутствии воды, однако, при высоком давлении в затрубе и высоком газовом факторе могут появляться и другие виды коррозии, например, коррозионное или сульфидное растрескивание под напряжением. При закачке воды в пласт скорость коррозии колонн значительно увеличивается и зависит в основном от физико-химических свойств.

1.1.2 Коррозия насосно-компрессорных труб, скважинных насосов и штанг

Для транспортировки пластовой жидкости и газа из скважины на поверхность применяются насосно-компрессорные трубы. Если добываемая продукция поднимается по кольцевому пространству между внутренней стороной обсадной колонны и внешней НКТ, коррозионное воздействие данной среды на обе стенки практически одинаково. Помимо этого, коррозии поддается, и внутренняя поверхность НКТ. Скорость данной коррозии зависит: состава, свойств добываемой продукции, пластовой воды и попутного нефтяного газа, от структуры и режима движения потока из скважины, от содержания коррозионно-активных компонентов (H_2S , CO_2 , низкомолекулярных кислот, O_2), от механических примесей в потоке жидкости, возможности появления солеотложений и АСПО, от колебаний давления и температуры в скважине, уровня механического и коррозионного износа при трении, от применения способов интенсификации добычи нефти и газа, от заводских дефектов труб, качества резьбовых соединений и других факторов.

При невысоком содержании агрессивных компонентов в скважинной продукции коррозия НКТ незначительна даже при высокой обводненности.

При газлифтной эксплуатации скважин в качестве рабочего агента часто выбирают неподготовленный сероводородсодержащий газ, отчего коррозия подземного оборудования скважин заметно увеличивается. Наличие механических примесей, например, песка в потоке жидкости, приводит к гидроэрозионному и коррозионному износу внутренней поверхности НКТ.

Сероводород в нефти приводит к коррозионному растрескиванию, наводораживанию и износу НКТ. Эти факторы также влияют на надежность и долговечность колонны штанг и насосного оборудования. Наличие сероводорода в продукции газовых и нефтяных скважин является одним из неприятных моментов при разработке и обустройстве месторождения. От количественного содержания сероводорода в добываемом флюиде зависит выбор марки стали, заводские дефекты при изготовлении штанг и приобретенные дефекты, связанные со СПО при свинчивании ключами, методы механической и термической обработки металла.

Долговечность скважинного оборудования зависит также от ремонта скважин, отключения электроэнергии и других причин, влекущих за собой продолжительный простой скважины, во время которых происходит накопление на забое воды. А длительный контакт воды и металла с электролитом, содержащим агрессивные компоненты. В первую очередь среда приводит к контактной коррозии плунжерной и клапанной пар скважинных насосов, что приводит к заклиниванию, нарушению герметичности и т.д.

1.1.3 Коррозия оборудования системы сбора и транспорта нефти

На настоящее время на нефтепромыслах наибольшее распространение получила напорная герметизированная система сбора и транспорта нефти. Нефть и содержащийся в ней попутный газ от нескольких скважин по отдельным выкидным линиям поступает в блочные ГЗУ.

В дальнейшем нефть по нефтесборным коллекторам через ДНС или СП поступает на концевые сепарационные установки, далее в резервуары и на установки по подготовке нефти. Однако, агрессивность добываемой продукции сохраняется в данных герметизированных системах.

На коррозию нефтесборного оборудования оказывают влияние такие факторы как технологическая схема сбора и транспортировки нефти, технологические операции, проводимые на трубопроводах, гидравлический режим потока продукции при транспорте, физико-химические свойства добываемой продукции и изменение их во времени.

Первоначальная агрессивность нефти, добываемой из скважины, зависит от содержания в ней агрессивных компонентов (H_2S , CO_2 , O_2), а при разгерметизации добывающих скважин кислорода, которые в присутствии водной фазы служат активными деполяризаторами процесса коррозии. При определенных гидравлических режимах перекачки водонефтяная эмульсия может даже расслоиться в нефтесборных трубопроводах. Это приводит к тому, что водная фаза может перемещаться по трубопроводу с меньшей скоростью, чем нефтяная фаза. Часто образуются застойные зоны с водой, и наблюдается проскальзывание фаз относительно друг друга. При небольших скоростях потока выделившаяся из нефти вода и механические примеси не выносятся из системы нефтесбора, что способствует более эффективному образованию микро- и макрогальванических элементов на поверхности трубопровода и развитию процессов электрохимической коррозии, вплоть до сквозных разрушений. В качестве компонентов, ускоряющих скорость коррозии металлической поверхности, могут служить продукты коррозии, например, сульфид или гидроксид железа, частицы песка, глины, барита и т.п., отложения солей, остатки отмерших или колонии живых микроорганизмов, а также неоднородность концентрации ионного состава в объеме водной фазы и содержания в ней агрессивных компонентов и др. При наличии газовой фазы в эмульсии резко снижается истинное сечение трубопровода, что также необходимо учитывать. Причем наличие газовой фазы характеризуется значительными скоростями ее проскальзывания относительно жидкости. При высоком содержании газовой фазы наблюдается пульсация потока эмульсии, что приводит к усугублению процесса коррозионной усталости, а аварии сопровождаются взрывами и пожарами. образование волн в трубопроводе

приводит к периодическому перекрытию газового канала, что является основным источником вибраций трубопровода. Механохимический эффект часто сводится к появлению концентраторов напряжений на поверхности трубопровода, что приводит к образованию коррозионных макроэлементов значительной мощности с активизацией анодных процессов. Выявлены общие закономерности влияния параметров эксплуатации нефтепроводов на их скорость коррозии. В связи с этим факторы, определяющие интенсивность развития коррозионных процессов, могут быть разбиты на три группы: первая определяет гидравлический режим работы трубопровода (внутренний диаметр, расход жидкости, скорость потока смеси, содержание газовой фазы, продолжительность движения продукции по трубопроводу); вторая описывает физико-химические свойства жидкости (обводненность и плотность нефти, суммарное содержание асфальтенов и смол, наличие коррозионно-агрессивных компонентов); третья характеризует термодинамические условия потока (давление, температура). В связи с этим выявлено, что разрушение нефтепроводов зависит от совокупности действия этих групп факторов. Для снижения вязкости перекачиваемой по трубопроводам нефти, уменьшения стойкости водонефтяных эмульсий перед ее подготовкой в перекачиваемую среду вводят деэмульгаторы. Их введение особенно эффективно на групповых замерных установках или непосредственно на устье добывающей скважины. При введении деэмульгатора проявляется нарушение агрегативной устойчивости эмульсий, что приводит к выделению водной фазы, смачиванию ей металлической поверхности и потенциальной опасности развития коррозионных процессов. Это зависит от степени обводненности нефти, характера и природы естественных стабилизаторов водонефтяных эмульсий, содержания коррозионно-активных компонентов, а также свойств деэмульгаторов или других ПАВ, введенных в технологическую среду. Коррозионная агрессивность водонефтяных эмульсий, в которых отсутствуют сероводород, сульфиды железа, коррозионноопасные микроорганизмы, растворенные газы, органические и неорганические кислоты, особенно

возрастает при попадании в них кислорода при разгерметизации систем эксплуатации скважин или нефтегазосбора. Таким образом, выделение из водонефтяной эмульсии воды способствует развитию коррозии выкидных линий и нефтесборных коллекторов. Однако увеличение скорости коррозии наблюдается только при наличии стимуляторов коррозии. Часто это происходит в результате накопления на пониженных участках трубопроводов механических примесей, продуктов коррозии, отложений солей, образования колоний коррозионно-опасных микроорганизмов.

1.1.4 Коррозия оборудования системы сбора и транспорта газа

При сборе, транспорте, подготовке и переработке углеводородных газов достаточно часто имеет место углекислотная и сероводородная коррозия. Диоксид углерода и реже сероводород являются естественными компонентами, присутствующими в природном газе (ПГ) и попутном нефтяном газе (ПНГ). Особенностью ПНГ, отличающей его от ПГ, является наличие дополнительных компонентов: кислорода, хлоридов, механических примесей, тяжелых углеводородов и химических реагентов, используемых при интенсификации добычи нефти. Перечисленные компоненты способствуют активизации и локализации коррозионных процессов. По мере разработки месторождений нефти и вовлечения в переработку на газоперерабатывающих комплексах, в ПНГ количество негативных примесей возрастает [5].

1.1.5 Коррозия оборудования систем ППД

85 % нефти добывается с применением методов воздействия. Преобладающим методом является поддержание пластового давления с помощью закачки в пласт воды [6].

К качеству воды для ППД предъявляются особые требования. Не правильно подобранный состав может вызывать образование нерастворимых соединений при взаимодействии с пластовой водой, что может привести к

закупорке порового пространства. Поэтому вода для ППД должна обладать химической совместимостью с пластовой [7].

Качество воды характеризуют следующие параметры: солевой состав воды и ее плотность, КВЧ, количество нефтепродуктов, железа и его соединений, дающих при окислении O_2 нерастворимые осадки, сероводорода, а также микроорганизмов, способствующих коррозии водоводов и оборудования.

Растворенный в воде кислород вызывает интенсивную коррозию металла и способствует развитию в пласте аэробных бактерий. Углекислый газ понижает кислотность воды и приводит к разрушению защитных окисных пленок на металле, а также к усилению коррозии оборудования. Сероводород образует, реагируя с железом, твердые уносимые потоком воды частицы сернистого железа, а при наличии кислорода – сернистую кислоту. Он может образовываться в результате восстановления содержащихся в воде сульфатов кальция углеводородами нефти с выделением диоксида углерода и в виде осадка карбоната кальция. Наличие его в продукции добывающих скважин приводит к усилению коррозии нефтегазодобывающего оборудования.

При контроле за составом закачиваемой сточной воды уделяют особое внимание также условиям возможного развития и размножения так называемых сульфатовостанавливающих бактерий. Они существуют за счет расщепления органических и неорганических веществ и развиваются как при отсутствии свободного кислорода (анаэробные бактерии), так и при наличии растворенного в воде кислорода (аэробные бактерии). При выносе же на поверхность сульфид железа вызывает образование трудноразрушимого промежуточного слоя в резервуарах системы подготовки и хранения промысловой продукции.

1.1.6 Характеристика коррозионной агрессивности промысловой среды

В настоящее время большое количество месторождений находится на поздней стадии разработки, что характеризует нефть той или иной степенью обводненности. Поэтому в рабочей среде нефтегазового оборудования почти всегда присутствует вода, оказывая в любом агрегатном состоянии

коррозионное воздействие на нефтегазовое оборудование у которого снижается надежность и рабочий период.

Взвешенные частицы, органические остатки водорослей, и соединения железа, которые могут содержаться в нагнетаемой в пласт воде, часто закупоривают поровые каналы продуктивного пласта, снижают приемистость нагнетательных скважин и нефтеотдачу.

Обычно вода в пластовых условиях находится вместе с нефть и газом. В зависимости от расположения, подземные воды подразделяются на краевые пластовые, которые подпирают залежь по внутреннему и внешним контурам; подошвенные, которые подпирают залежь по всей площади, образуя ВНК/ГНК; верхние и нижние воды приурочены к чисто водоносным пластам и залегают выше или ниже нефтеносного пласта; остаточные или связанные, обволакивающие минеральные частицы пород.

Химический состав пластовых вод отличается широким разнообразием (концентрация растворенных минеральных солей, различных компонентов нефти и газа и др.), на которое оказывает воздействие такие факторы как геологический возраст и физико-химический состав горных пород, нефти и газа. Причем по мере разработки месторождения состав и свойства пластовых вод меняется (изменяется температура, снижается давление в пласте, происходит смещение контактов фаз) [8,9].

Пластовые воды подразделяются в зависимости от преобладающего аниона на хлоридные, сульфатные и гидрокарбонатные, от катиона на натриевые, кальцевые и магнитные. Чаще всего среди вод нефтегазовых месторождений встречаются хлоридно-кальцевые воды и гидрокарбонатно-натриевые.

Хлоридно-кальцевые воды характеризуются весьма большим количеством ионов Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} и Cl^- , и не очень много $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{HCO}_3)^-$, высокой минерализацией, а плотность изменяется в широких пределах и может достигать $1,2 \text{ г/см}^3$. На некоторых месторождениях в них присутствует большое количество ионов железа (до 300 мг/л).

Гидрокарбонатно-натриевые воды характеризуются содержанием ионов Na^+ и Cl^- и незначительное количество ионов Ca_2^+ , обладают несколько меньшей минерализацией, и их плотность редко превышает $1,07 \text{ г/см}^3$.

Информация о химическом составе подземных вод необходима для гидрогеохимических методов поиска и разведки нефтегазовых месторождений. Непосредственными показателями нефтегазоносности пласта является наличие в подземных водах бензола, нафтеновых кислот, фенолов и газов, насыщенных этаном, бутаном, пропаном. К косвенным показателям нефтегазоносности пласта относят высокую минерализацию, высокое содержание йода, бора, иона аммония, брома, наличие CaCl или гидрокарбоната натрия; повышенную насыщенность азотом биохимического происхождения; низкое содержание сульфат-ионов или полное его отсутствие; высокое содержание диоксида углерода и гелия; а также высокую радиоактивность. Наличие органического углерода приводит к развитию восстановительных условий. Процессу восстановления сульфатов также способствуют сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ), встречающиеся в нефти. Бактерии используют для дыхания сульфат-ионы, а углеводороды служат им источником питания [11].

Химический состав природных вод можно разделить на пять групп [8,9]:

1) главные ионы: Na^+ , Ca_2^+ , Mg_2^+ , и анионы $(\text{HCO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, Cl^- . Кроме этих шести главных ионов, в небольшом количестве, обычно в 10-100 раз меньше, в составе могут встречаться ионы $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{HSiO}_3)^-$, K^+ , Fe^{2+} . Ионы Ca_2^+ и Mg_2^+ , гидрокарбоната попадают в воду путем растворения горных пород, содержащих известняки, карбонаты, гипс, доломиты, сложные алюмосиликаты. Ионы K^+ , Na^+ , Cl^- возникают в природных водах при растворении горных пород, содержащих хлориды этих солей. Также ионы хлора в виде кислоты в огромном количестве выбрасываются при извержении вулканов и содержится в сточных водах. Сульфат-ионы появляются в процессе растворения природными водами гипсовых пород, окисления сульфидов, сераорганических соединений и серы. Значительное количество сульфат-ионов попадает в воду с атмосферными осадками из-за загрязнения воздуха промышленными выбросами [10,12].

Показано что, концентрация основных ионов в составе природных вод зависит от степени ее минерализации. В пресных водах чаще всего встречаются ионы $(\text{HCO}_3)^-$, Ca^{2+} , Mg^{2+} . При увеличении общей минерализации воды растет концентрация ионов $(\text{SO}_4)^{2-}$, Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ . В высокоминерализованных водах в большом количестве содержатся ионы Cl^- , Na^+ , реже встречаются ионы Mg^{2+} и очень редко Ca^{2+} . В воде концентрация одного из главных анионов и одного из главных катионов всегда преобладает среди концентрации других ионов, поэтому природные воды по химическому составу классифицируют в зависимости от преобладающих в ней анионов и катионов.

2) растворенные газы: азот, кислород, углекислый газ, водород, сероводород, встречаются и инертные газы - гелий, аргон. Присутствие в воде газов углеводородной 35 природы (метана, этана, пропана) связано с близостью нефтеносных и газовых месторождений. Чаще всего газы в подземных водах находятся в состоянии молекулярных растворов. Количество растворенного газа в воде выражается газонасыщенностью, которая измеряется в объёмных единицах – $\text{см}^3/\text{л}$. Химический состав и газонасыщенность растворенных газов в воде [13,14] подвержен гидрохимической зональности: ближе к поверхности встречаются газы (азот, кислород и углекислый газ), входящие в состав воздуха, а по мере погружения в толщи грунта среди водорастворимых газов появляется сероводород, гелий, углеводородные газы, и растет газонасыщенность.

3) биогенные вещества - соединения, необходимые для жизнедеятельности различных организмов и которые образуются в процессе их метаболизма. Такими веществами являются органические и неорганические соединения азота, фосфора, железа и кремния. Азот. органические соединения азота могут быть представлены белками, а также продуктами их распада. При разложении белка бактериями аммонификаторами образуются ионы аммония NH_4^+ . Также в воде присутствуют ионы аммония неорганического происхождения, которые образуются в процессе восстановления нитратов и нитритов гумусовыми веществами, углеводородами, сероводородом и т.д. Кремний встречается в природной воде, в виде ионов HSiO_3 - при растворении

кремниевой кислоты, кремнийорганических соединений, а также частиц кремниевой и поликремневых кислот, алюмосиликатов в коллоидном и взвешенном состоянии. Количественное содержание кремния в природных водах обычно находится в пределах 10...30 мг/л. однако в пластовых водах нефтяных залежей может достигать нескольких сотен миллиграммов на литр. Соединения кремния часто вызывают появление на стенках нефтегазового оборудования труднорастворимые отложения солей. Соединения железа чаще всего содержатся в подземных водах. Их поступление в раствор связывают с окислением сульфидных руд, руд, содержащих железо под действием различных кислот. В воде железо обычно находится в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , органических и неорганических комплексных соединений, в коллоидном состоянии и в виде взвесей FeS , $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$. Содержание железа в природной воде обычно не превышает десятков миллиграммов на литр. В рабочих средах нефтегазового оборудования ионы железа образуются за счет растворения металлического оборудования, и косвенно могут служить признаками коррозионного процесса.

4) органические соединения - различные продукты жизнедеятельности организмов, живущих в воде, и гумусовые соединения, образующиеся при разложении остатков различных организмов. В состав водного гумуса входят лигнинопротеиновые соединения, углеводы и жиры. Гуминовые соединения в зависимости от размера молекул могут находиться в воде в виде истинных и коллоидных растворов, а иногда в виде взвесей. Концентрация этих веществ обычно в воде невелика, но иногда может достигать 50 мг/л и выше. особенно их много в воде болот, пластовых водах нефтегазовых месторождений, а также в сточных водах нефтяных промыслов и других промышленных производств.

5) микроэлементы - растворенные вещества, содержание которых в воде составляет менее 1 мг/л. В природных водах микроэлементы могут находиться в виде ионов, молекул, коллоидных частиц и взвесей, они также входят в состав органических и неорганических комплексов. Для геофизиков и геологов наибольший интерес представляет присутствие некоторых ионов I^- , Br^- , F^- ,

элементов В, Li, Sr, Ba, радиоактивные элементы, а также элементы рудообразующих минералов. Содержание ионов галогенов, таких как йод и бром в природных водах колеблется от сотых долей до десятков мг/л, однако в водах нефтяных месторождений их количество резко возрастает.

1.2 Постановка цели и задач диссертации

В результате проведенного анализа литературных источников, выявлены основные виды осложнений (таблица 1) в процессах извлечения и подготовки нефти, развивающиеся на поверхности металлического оборудования.

Таблица 1 – Распространенность осложнений в процессах извлечения и подготовки нефти и газа

Вид оборудования	Виды осложнений				
	Коррозия	Солеотложения	Биоповреждения и биообрастание	Эмульсиеобразование	Накопление электростатического заряда
Оборудование для нефтедобычи	+	+	+	+	-
Системы поддержания пластового давления	+	+	+	-	-
Нефтесорбные системы	+	+	+	+	+
Оборудование для подготовки нефти	+	+	+	+	-
Оборудование для хранения нефти	+	+	+	-	+
Оборудование для нефтегазопереработки и нефтегазохимии	+	+	+	-	-

В сравнительной таблице 1 наглядно показана возможность проявления биозараженности на разных этапах и различном оборудовании нефтепромыслов. В связи с этим, появляется необходимость в разработке подхода к изучению процесса биологической коррозии. Что, задало ключевое

направление и цель выпускной квалификационной работы – проанализировать применяемые технологии по определению и борьбе с биозараженностью.

В связи с чем поставлены следующие задачи:

- рассмотреть специфику коррозионного разрушения различного нефтепромыслового оборудования;
- изучить генезис биологической коррозии;
- провести анализ основных применяемых технологий по борьбе с биологической коррозией;
- на примере Ванкорского месторождения оценить эффективность, применяемых реагентов относительно планктонных форм СВБ;
- рассмотреть разрабатываемые, перспективные технологии и целесообразность их применения на объектах добычи, подготовки и транспортировки нефти и газа.

2 МЕХАНИЗМ БИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВ

2.1 Виды микроорганизмов, вызывающие биологическую коррозию

Ранее, в работе, было установлено, что микроорганизмы могут непосредственно участвовать в коррозионных процессах на нефтегазовом оборудовании [15]. Однако, довольно часты ситуации воздействия на оборудование продуктов метаболизма данных микроорганизмов. Большинство микроорганизмов имеют одноклеточное строение, например, бактерии, дрожжи, микроводоросли и некоторые микробактерии. Некоторые являются многоклеточными организмами.

Все бактерии, тем или иным способом участвующие в коррозионном разрушении подразделяются по типу отношения к кислороду в окружающей среде на две группы: аэробные и анаэробные. Анаэробные бактерии полностью соответствуют своему названию: приставка –ан отрицает значение слова, аэро – это воздух и б – жизнь. В итоге анаэробные организмы – это те, кто ведут безвоздушную жизнь, а их дыхание не нуждается в свободном кислороде. Аэробами называют микроорганизмы, чье дыхание невозможно без свободного кислорода воздуха, а их культивирование проходит на поверхности питательных сред. Также, микроорганизмы подразделяют по типу питания на гетеротрофные (использующие углерод из органических соединений) и автотрофные (поглощающие углерод из неорганических соединений углерода, используя CO_2).

Многим микроорганизмам необходима для развития влага, а так как на нефтегазовых месторождениях используются большие объемы пресных и сточных вод, закачиваемых с целью ППД в пласты, то для развития микроорганизмов созданы идеальные условия [16,17]. Основные пять групп коррозионно-опасных бактерий, развивающихся на объектах нефтепромыслов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Виды коррозионно-опасных бактерий

Группа	Описание	Род
Железобактерии	аэробные автотрофные организмы, не требующие для своего развития органических веществ, поглощающие железо в ионном состоянии и выделяющие его в виде нерастворимых соединений.	Gallionella, Leptothrix, Crenotrix
Денитрифицирующие бактерии	аэробные гетеротрофные бактерии, восстанавливающие нитраты до свободного азота, источником энергии для них являются органические соединения нефти	Pseudomonas denitrificans, Pseudomonas fluorescens под Bacillus
Углекислородокисляющие бактерии	аэробные гетеротрофные бактерии, окисляющие углеводороды нефти и сопутствующего газа с образованием промежуточных продуктов неполного окисления типа спиртов, альдегидов, диоксида углерода и кислот	Pseudomonas
Тионовые (сероокисляющие) бактерии	аэробные или анаэробные (в зависимости от рода) автотрофные микроорганизмы, осуществляющие окисление сероводорода, сульфида кальция, серы, тиосульфатов, тетратионатов, гидросульфидов и некоторых других соединений серы до состояния сульфатов, и серной кислоты/	Thiobacillus thioparus, T.thiooxidans, T.Ferrooxidans
Сульфатвосстанавливающие	анаэробные автотрофные бактерии, восстанавливающие многие соединения серы, в том числе сульфаты до сульфидов	Desulfomonas, Desulforomonas, Desulfovibrio Desulfotomaculum

Первенство среди данных микроорганизмов по праву занимают СВБ. СВБ, в процессе своей жизнедеятельности, подвергают биокоррозии многие конструкционные металлы, в первую очередь сталь, алюминий и железо. Механизм коррозии заключается в прохождении реакции деполяризации твердыми сульфидами железа, образующимися в результате метаболизма бактерий, а также за счет потребления ими поляризованного водорода [18,19]. Более подробно механизм образования коррозии будет рассмотрен в следующем параграфе.

2.2 Генезис биологической коррозии

основная опасность биомасс, развивающихся на оборудовании нефтегазовой отрасли, заключается в локализации процессов коррозии. СВБ выделяют сероводород, который реагирует с ионами железа. Продуктом в данной реакции выступает сульфид. Контакт сульфида железа со сталью образует гальванопару, в которой анодом является металл поверхности корродирующего оборудования, а катодом – сульфид железа. ЭДС макрогальванопар может достигать 0,2-0,4 В, а скорость локальной коррозии металла – 5-10 мм/год.

СВБ усиливают работу макрогальванопар, возникающих при локализации коррозионных процессов в результате выпадения осадков мехпримесей. В реальных промысловых условиях практически невозможно «вычленить» микробиологическую составляющую локальной коррозии. В результате экспериментов выявлено, что наличие СВБ ускоряет коррозионные процессы под осадками в 2-3 раза, в то время как скорость коррозии металла над осадком увеличивается лишь в 1,2-1,5 раза.

Результаты последних исследований показывают, что нефтепромысловое оборудование подвергается влиянию комплекса коррозионных факторов, биологическую составляющую которого нельзя свести лишь к действию биогенного сероводорода и сульфида железа. Невысокая доля сульфатвосстанавливающих бактерий в биоценозах нефтепромысловых вод ряда месторождений при тотальной зараженности их микрофлорой вызывает сомнение в ведущей «коррозионной роли» микроорганизмов этой физиологической группы.

Коррозионная активность микроорганизмов в реальных нефтепромысловых условиях связана с образованием на поверхности металла закрепленных форм типа биопленок. Биопленка характеризуется определенным составом микробных клеток, в целом отражающим распределение их в соответствии с численностью основных физиологических групп свободноплавающих представителей нефтепромысловой микрофлоры. Согласно имеющимся данным, микроорганизмы действуют как коррозионные

агенты в основном за счет продуцирования агрессивных метаболитов и создания коррозионно-активных сред. В первой главе данной работы было установлено, что, прежде всего, это углекислота, сероводород, органические кислоты, углекислота, перекиси, аммиак. Следует отметить, что, несмотря на большое разнообразие в физиологии коррозионно-агрессивной бактериальной микрофлоры, некоторые группы микроорганизмов не только не являются противниками в отношении друг друга, а даже, наоборот, создают биоценоз поддерживающий их жизнедеятельность (рисунок 1). Наиболее ярким примером такого биоценоза является взаимное существование УОБ, СВБ и тионовых бактерий. Роль УОБ в данном сообществе сводится к потреблению в процессе жизнедеятельности кислорода и формировании анаэробной среды, окислении углеводородов нефти с образованием промежуточных продуктов неполного окисления - спиртов, альдегидов, которые в создавшихся анаэробных условиях потребляются СВБ в ходе питания.

В продукции многих месторождений имеет место развитие СВБ. Действие на металл СВБ является одним из главных факторов биокоррозии. Роль СВБ в коррозионном процессе заключается в том, что они облегчают катодный процесс, приводя к усилению коррозии металла.

Закрепляясь на металлической поверхности, СВБ формируют объемные колонии, продуцирующие сероводород. На действующем нефтепромысловом оборудовании сообщества СВБ имеют вид множества бугорков микронных размеров, разбросанных, главным образом, на горизонтальной поверхности днищ резервуаров, емкостей и в нижней части сечения трубопроводов. При удалении с такого бугорка продуктов коррозии под ним в металле обнаруживается язвы различной глубины.

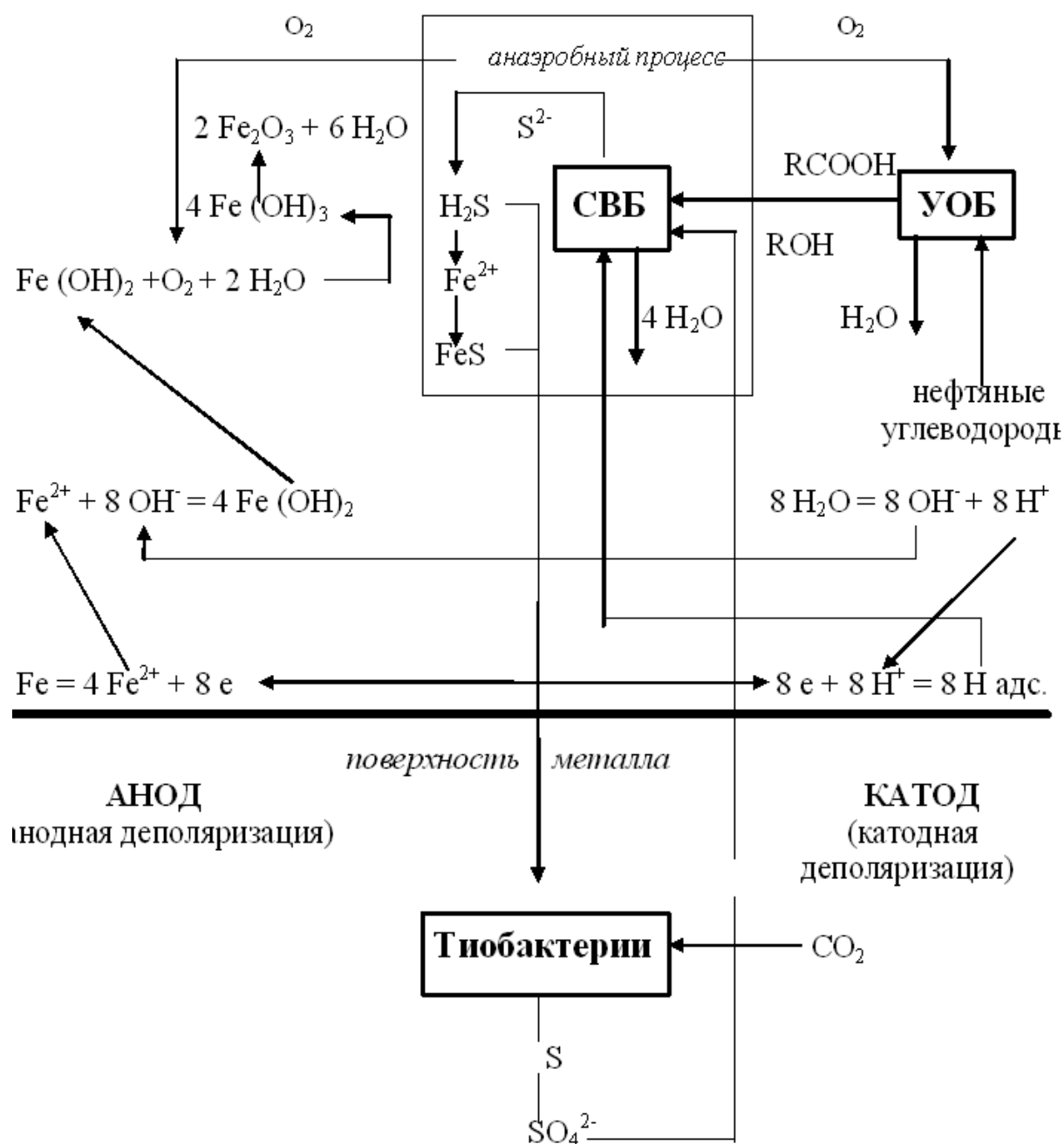
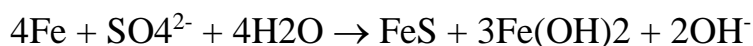
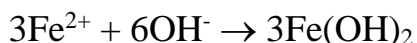
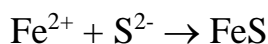
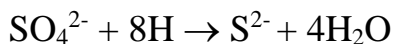


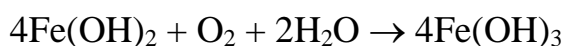
Рисунок 1 – Схема биоценоза коррозионно-агрессивной бактериальной микрофлоры нефтяных пластов и нефтепромысловых объектов

Поскольку колония бактерий закреплена непосредственно на металле и покрыта осадком, в том числе и продуктами коррозии, ее метаболический обмен со средой осуществляется через этот пористый осадок: из среды к бактериям – ионы сульфата и компоненты нефти, а от них в среду – сероводород. При бактериальном восстановлении сульфатов происходит накопление в среде

сероводорода и сульфидов, в результате чего имеет место сульфидная коррозия металла. В присутствии СВБ протекают следующие реакции:



В присутствии растворенного в воде кислорода гидроксид железа (II) окисляется до гидроксида (III):



Таким образом, в продуктах коррозии стали в присутствии СВБ содержатся сульфиды, гидроксиды железа, которые обеспечивают рост бугорка. Каждый бугорок становится как бы миниатюрной установкой по производству сероводорода. Исследованиями было установлено, что концентрация биогенного сероводорода под отложениями может в 6 и более раз превышать его содержание в объеме среды.

В настоящее время существует несколько гипотез механизма анаэробной коррозии металла под действием СВБ, из которых представляют интерес следующие:

- катодной деполяризации, проявляющейся в стимуляции катодного участка корродирующего металла путем перемещения и потребления бактериями поляризованного водорода;

- стимуляции катодной деполяризации твердыми сульфидами железа, образующимися в результате взаимодействия ионов железа с сульфид-ионами, которые являются конечным продуктом бактериального восстановления сульфатов.

Механизм катодной деполяризации под действием бактерий был предложен Кюром в 1934 г. Было установлено, что электродный потенциал железа в контакте с культурой СВБ ниже, чем без них, т.е. под действием бактерий начинался процесс коррозии. Позднее Booth и Tiller установили строгую зависимость между биохимической активностью бактерий и скоростью коррозии металлов. Было показано, что способность сульфатредуцирующих бактерий осуществлять катодную деполяризацию зависит от способности усваивать элементарный водород в процессе метаболизма, т.е. от гидрогеназной активности. Гидрогеназоположительные штаммы СВБ (*D. Desulfuricans*, *Llanelly*, *Hildenborough* и др.) являются причиной более высокой скорости коррозии по сравнению со скоростью коррозии, вызываемой штаммами, не содержащими этот фермент.

При изучении процесса катодной деполяризации с использованием как гидрогеназоположительных, так и гидрогеназотрицательных СВБ Booth было установлено, что скорость коррозии металла зависит от содержания железа в среде. В средах с минимальным содержанием железа образовывались сульфидные пленки, хорошо защищающие металл. При повышенном содержании железа, достаточном для связывания всего образуемого бактериями сероводорода, на поверхности металла образовывался рыхлый и объемистый осадок сульфида железа и начиналась бурная катодная деполяризация.

Механизм катодной деполяризации сульфидами объясняется тем, что при достаточно высоком содержании сульфида железа в среде возникает гальваническая пара сульфид железа - железо, в которой первый выступает как катод, а железо подвергается коррозионному разрушению. Катодная реакция происходит на сульфиде железа, который образуется в результате взаимодействия ионов железа и биогенного сульфида. В присутствии СВБ активность сульфида железа как катода со временем не снижается, ибо благодаря гидрогеназной активности бактерий атомарный водород не связывается с кристаллической решеткой сульфида, а уходит, восстанавливая катодную функцию последнего.

Многими авторами [17,18,19] отмечена потеря со временем защитных свойств сульфидных пленок в природных условиях или в непрерывной культуре СВБ. При этом воздействие микроорганизмов можно объяснить качественными особенностями формирования продуктов коррозии в присутствии СВБ.

В результате разработки теории коррозионных метаболитов выдвинута новая гипотеза, согласно которой основную роль в процессах биокоррозии играют продуцируемые СВБ коррозионные метаболиты, отличные от сульфидов железа. Так, образование темных продуктов коррозии происходит не за счет реакции с сульфидами, а за счет присутствия фосфидов железа. Последние появляются в среде как результат восстановления фосфатов микрофлорой до фосфористого водорода и сильно ускоряют коррозию, если реагируют с железом до появления сульфидов. Таким образом, судьба металла при коррозии, будет зависеть от того, какие продукты метаболизма прореагируют с железом первыми – сульфид-ионы, образующие защитную пленку, или фосфид-ионы, продукты реакции которых с железом не обладают защитными свойствами. С этой точки зрения роль ионов железа в стимулировании коррозии объясняется ингибированием образования сульфидной пленки и обеспечением доступа фосфидов железа к поверхности металла. Этот механизм удовлетворительно объясняет развитие процессов именно локальной коррозии.

Накопление сульфидов линейно зависит от концентрации основных питательных субстратов сульфатредукции – органического вещества и сульфатов (рисунок 2). Известно, что сероводород восстановленные соединения серы являются мощными промоторами наводораживания металла.

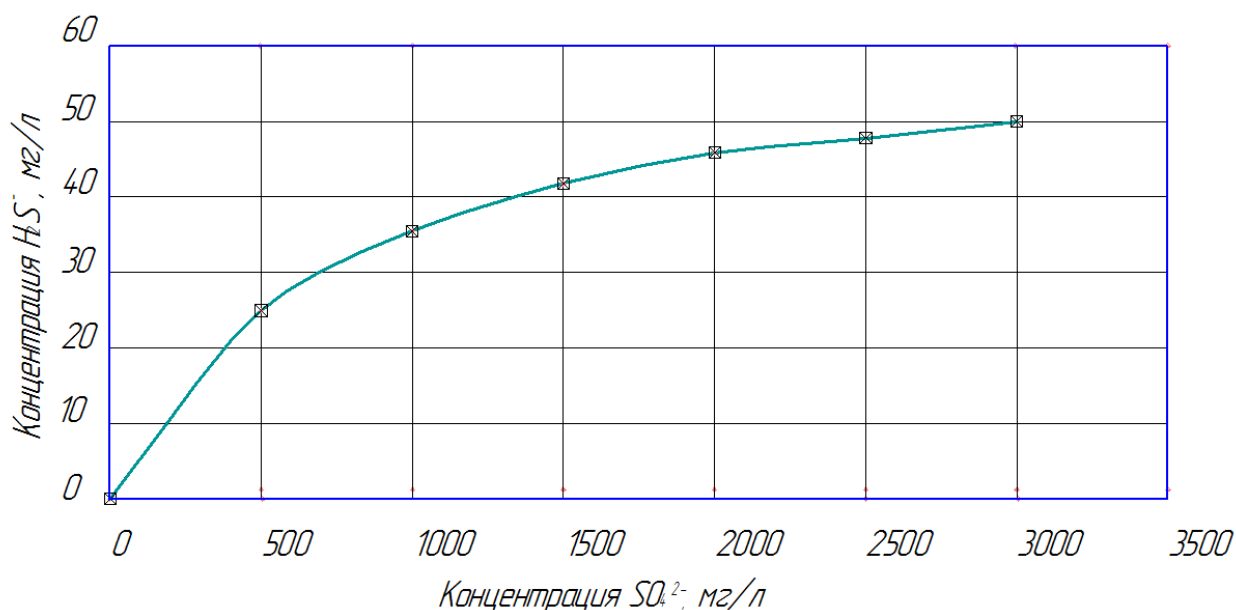


Рисунок 2 – Зависимость концентрации H_2S от содержания ионов SO_4^{2-}

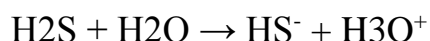
В настоящее время в нефтегазовой промышленности установилось общее мнение, что главная опасность при воздействии сероводородсодержащих сред заключается не в увеличении скорости коррозии, а в усилении процесса наводораживания стали, приводящем к охрупчиванию и коррозионному растрескиванию металла оборудования нефтяных и газовых объектов. Установлено, что коррозия и водородное охрупчивание промышленного оборудования протекают очень интенсивно при наличии влаги по механизму электрохимической коррозии. Необходимым условием наводораживания стали при электрохимической коррозии является выделение H_2 – водородная деполяризация. Термодинамическая возможность этого процесса определяется соотношением величин обратимых потенциалов железа и водородного электрода.

Водородное охрупчивание в условиях статического нагружения металла приводит к снижению его длительной прочности. Это явление называют статической водородной усталостью или при наводораживании в сероводородсодержащих средах – сульфидным растрескиванием. Кроме того, наводораживанию способствуют и другие серные соединения – SO_2 , Na_2S , коллоидная сера. Представления о влиянии H_2S на электродные реакции основаны на предположении образования промежуточных соединений,

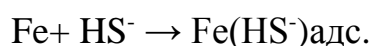
играющих роль поверхностных катализаторов. Подобным образом можно объяснить не только стимулирование наводороживания, но и активизацию сероводородной коррозии.

На образцах водородного зонда экспериментально установлено, что большая часть водорода находится в металле в молекулярной форме, причем давление в металле достигает 30 МПа и выше. Помимо металлургических факторов, влияющих на прочность стали и подверженность ее сульфидному растрескиванию, очень большое значение имеет локальный характер коррозии. Водород имеет тенденцию концентрироваться в зоне локальных максимальных трехосных повреждений, находящихся на некотором расстоянии от вершины трещины. Сходным образом при питтинге анодные участки, фиксированные на дне пар в защитной пленке, покрытые слоем продуктов коррозии, могут являться точками концентрации водорода, где его парциальное давление очень велико. Помимо внутренней коррозии при транспортировке сероводородсодержащих нефтей и газов подобные условия могут реализоваться при катодной защите трубопроводов в условиях их контакта с H_2S , поступающим при активной почвенной сульфатредукции.

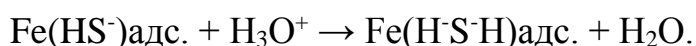
Несколько иным образом представлен механизм коррозии с участием СВБ в работах других авторов. Биогенный H_2S уменьшает водородное перенапряжение вследствие протекания процессов



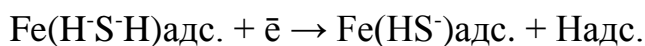
Ион HS^- адсорбируется на поверхности металла



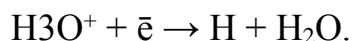
Комплекс $\text{Fe}(\text{HS}^-)_{\text{адс.}}$ может взаимодействовать с ионом гидроксония, образуя новый комплекс



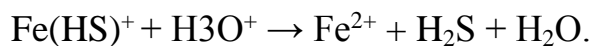
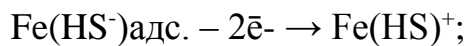
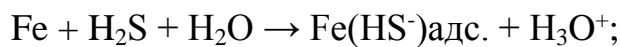
Этот комплекс затем принимает электроны по уравнению



Доказано, что разряд H^+ по данному уравнению идет значительно легче, чем по уравнению



Одновременно с этими процессами на анодном участке происходит разрушение металла в соответствии с реакциями:

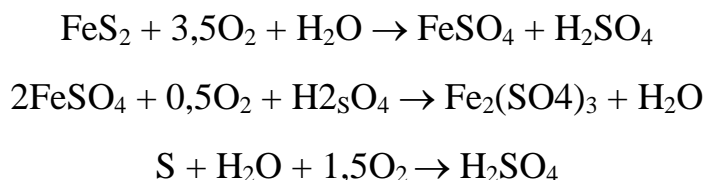


Каждая из этих реакций протекает с большой скоростью, потому, исходя из представлений о кинетике химических реакций, этот процесс должен осуществляться значительно быстрее, чем процесс без образования промежуточных соединений. Вследствие этого, на катоде с большей скоростью разряжаются ионы водорода, а на аноде происходит ионизация атомов железа, что и ускоряет локальную коррозию, внешне проявляющуюся во множественных язвенных или точечных поражениях, покрытых рыхлой коркой. Состав продуктов коррозии – сульфиды железа, покрытые гидратами закиси и иногда окиси железа.

По своей физиологии СВБ - строго анаэробы, растущие при температуре 25 - 44 0С и рН 5,5 - 9,0 (оптимум 7,2). Энергообразующей реакцией является восстановление не только сульфатов, но сульфитов, тиосульфатов и тетратионатов. Они неспособны к автотрофной ассимиляции углекислоты и для своего роста нуждаются в готовых органических веществах. В качестве доноров электронов или водорода используют лактат, малат, пируват, формиат, холин, первичные спирты, аминокислоты, углеводы и углеводороды нефти. Эти бактерии способны выдерживать высокие температуры - до 80⁰С и концентрации сероводорода - 2000 мг/л. Несмотря на то, что СВБ - облигатные анаэробы, они не погибают от воздуха, и этим объясняется их широкое распространение в природе. Они обнаруживаются в почве, пресной и морской воде, иле, геологических отложениях серы и нефти. СВБ почти всегда находятся в ассоциации с аэробными слизеобразующими микроорганизмами, которые запасают питательные вещества и создают необходимые для этой группы бактерий анаэробные условия.

Многочисленными исследованиями доказано, что основная роль в окислении широкого круга соединений серы до сульфатов принадлежит представителям рода *Thiobacillus* (тионовым бактериям). Они осуществляют один из этапов превращения серы в природе. Тионовые бактерии, обладающие мощным ферментативным аппаратом, по своей окислительной активности могут конкурировать с процессами химического окисления сульфидов металлов, элементарной серы, сульфата закиси железа.

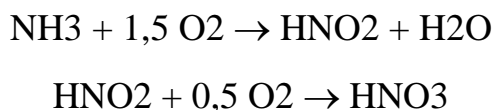
В процессе бактериального окисления соединений серы *Thiobacillus* протекают следующие химические превращения, в результате которых происходит активное снижение pH среды за счет выделяемой серной кислоты:



Роль тионовых бактерий как фактора коррозии металла сводится не только к образованию серной кислоты. *T. ferrooxidans* окисляет закисное сернокислое железо до окисного, являющегося очень агрессивным по отношению к металлическим сооружениям, поскольку оно выступает как активный окислитель. Окисное железо, принимая электроны с поверхности стали или железа, восстанавливается до закисного, которое, в свою очередь, снова окисляется до окисного *T. ferrooxidans*. В условиях благоприятных для развития тионовых бактерий процесс образования окисного железа может идти постоянно, вследствие чего существует угроза постоянного разрушения металла под воздействием этого соединения.

Под воздействием тионовых бактерий разрушается не только металл, но и каменные, бетонные сооружения, резиновые материалы.

Возникновение кислых агрессивных сред может происходить и в результате деятельности нитрифицирующих бактерий и связано с образованием азотной кислоты за счет окисления аммиака:



Деятельность нитрифицирующих бактерий приводит чаще всего к разрушению строительных пористых материалов. Образующиеся в результате жизнедеятельности бактерий нитраты и азотная кислота взаимодействуют с карбонатом кальция, превращая последний в растворимый в воде азотнокислый кальций, который легко выщелачивается из камня, снижая сцепление между частицами кремния.

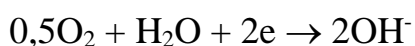
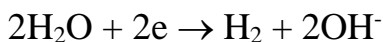
Для своего развития нитрифицирующие бактерии используют аммиак, имеющийся в воздухе и дождевой воде. Эти бактерии - аэробы, оптимум развития наблюдается при температуре 25-30⁰С и рН 7,5-8,0. Бактерии широко распространены в почвах, иловых отложениях и воде озер и морей.

Деятельность железобактерий приводит к коррозии металлической поверхности, соприкасающейся с водой, в частности поверхности водопроводных труб. Механизм коррозии под воздействием железобактерий состоит в образовании дифференцированно аэрируемых ячеек на поверхности корродируемого субстрата. На неровностях трубы, чаще всего на месте сварных швов, прикрепляются железобактерии, которые благодаря волокнистой структуре своих оболочек, образуют слизистые скопления. В результате чего поверхность трубы под скоплением бактерий слабо аэрируется. Зоны трубы, свободные от бактерий, омываются водой и хорошо вентилируются. Таким образом, благодаря росту железобактерий на поверхности внутренней стенки трубы создаются дифференцированно аэрируемые ячейки, в которых вентилируемые участки имеют более высокий потенциал и функционируют как катод, менее аэрируемые участки под бактериальной культурой действуют как анод.

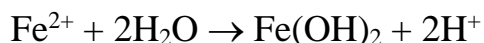
В анодной зоне металлическое железо растворяется, т.е. идет процесс коррозии:



На катоде идут реакции восстановления воды и кислорода:



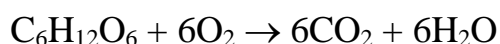
Ионы железа (II), попадающие в раствор у анода, сразу же превращаются в гидроокиси:



Ионы железа (III), образовавшиеся путем окисления ионов Fe^{2+} , также реагируют с водой и переходят в гидроокиси.

Подкисленная до pH 5-6 среда, содержащая ионы Fe^{2+} , кислород, двуокись углерода, аммонийные соли или нитраты, является оптимальной для развития железобактерий. В кислой среде увеличивается электропроводность, что приводит к ускорению коррозионного процесса. Больше всего очагов коррозии под действием железобактерий наблюдается в местах резки и сварки металла, в местах швов и пазах.

Гетеротрофные бактерии, в отличие от рассмотренных выше литотрофов, получают энергию за счет окисления органических веществ:



Согласно имеющимся данным, гетеротрофные микроорганизмы действуют как коррозионные агенты в основном за счет продуцирования агрессивных метаболитов и создания коррозионно-активных сред. Это прежде всего органические кислоты, уголекислота, сероводород, перекиси, аммиак. Повсеместное распространение гетеротрофов обуславливает участие в коррозионных процессах многочисленных материалов.

Механизм коррозионного воздействия гетеротрофных бактерий во многом схож с механизмом действия железобактерий - созданием в зоне адсорбции слизи- и плеснеобразующих бактерий плотных желатинообразных колоний, обуславливающих функционирование пар дифференциальной аэрации и приводящих к развитию локальной коррозии трубопроводов и другого оборудования.

Среди гетеротрофных бактерий выделяют группу углеводородокисляющих бактерий, куда относятся представители родов *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Micrococcus* и некоторых других, использующих углеводороды нефти в качестве источника углерода.

Углекислородокисляющие (УОБ) бактерии - аэробы, оптимальная температура для роста 25-37⁰С, но некоторые бактерии выдерживают температуру 80⁰С, хорошо развиваются в средах с рН 6-10.

Следует отметить, что несмотря на большое разнообразие в физиологии коррозионно-агрессивной бактериальной микрофлоры, некоторые группы микроорганизмов не только не являются антагонистами в отношении друг друга, а даже, наоборот, создают биоценоз поддерживающий их жизнедеятельность. Наиболее ярким примером такого биоценоза является взаимное существование УОБ, СВБ и тионовых бактерий (рисунок 1). Роль УОБ в данном сообществе сводится к потреблению в процессе жизнедеятельности кислорода и формировании анаэробной среды, окислении углеводов нефти с образованием промежуточных продуктов неполного окисления - спиртов, альдегидов, которые в создавшихся анаэробных условиях потребляются СВБ в ходе питания. Тионовые бактерии, потребляя кислород, как и УОБ, способствуют созданию анаэробных условий для СВБ. Следует отметить, что в процессе своего развития тионовые бактерии способны окислять не только серу, пирит, но и продукты жизнедеятельности СВБ - сульфиды, сероводород в сульфаты, являющиеся важным компонентом энергообразующего процесса для СВБ. В процессе жизнедеятельности тионовых бактерий обеспечивается круговорот серы - столь важный для взаимного существования этих микроорганизмов и СВБ.

Формирование коррозионно-агрессивных биоценозов, в частности, биоценоза УОБ, СВБ и тионовых бактерий, резко отрицательно сказывается на коррозионной обстановке в местах их жизнедеятельности. Стимуляция развития одним из видов бактерий другого способствует росту численности бактериальной микрофлоры, что увеличивает количество образующихся коррозионно-агрессивных метаболитов и усиливает биокоррозию.

Таким образом, механизм стимулирующего коррозию действия СВБ обусловлен в значительной степени не столько непосредственным участием этих бактерий в коррозионном процессе, сколько воздействием продуктов их

жизнедеятельности – сероводорода и затем сульфида железа. Поэтому борьба с СВБ означает, в сущности, борьбу с сероводородной коррозией, проявляющейся в специфических условиях. Успех борьбы с сероводородной коррозией в присутствии, СВБ зависит во многом от знания условий формирования биоценоза, особенностей жизнедеятельности СВБ (при добыче, транспорте и подготовке нефти, утилизации сточных вод) и других совокупных факторов. Применение предупредительных мер, направленных на предотвращение развития СВБ с начала разработки нефтяных месторождений, позволит исключить появление сероводорода в добываемой нефти. Поэтому актуальность изучения микробиологической коррозии для нефтяной промышленности, и разработка эффективных мер борьбы с ней не вызывает никакого сомнения.

2.3 Методы исследования биозаражения нефтепромысловой среды

2.3.1 Определение количества микроорганизмов при помощи слайд-тестов

Для определения количества микроорганизмов данным способом применяются специальные слайды [20]. Аэробные бактерии все растут на бактериальной стороне Easicult Combi слайда. Дрожжи и грибы появляются на Bengal agar (розовый agar).

Исследование заключается в заражении питательной среды слайдов образцом технологической среды и проводят его в следующей последовательности:

1. Опускают слайд в исследуемую жидкость, так, чтобы он его полностью покрыло влагой. Выдерживают 5-10 секунд.
2. Высушивают нижний край слайда и вертикально помещают в контейнере в термостат при температуре 27-33°C.

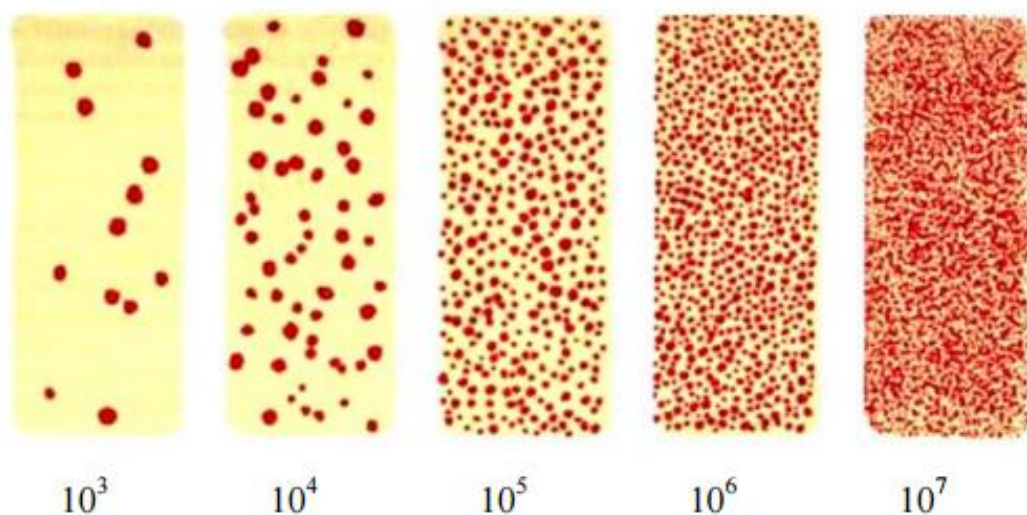


Рисунок 3 – Образцы слайд тестов

3. После 24-48 часов инкубации можно начинать оценивать результат – проявляют себя аэробные бактерии, дрожжи и грибы – через 3 дня.
4. После инкубации на слайде сравнивают плотности колоний (образцы приведены на рисунке 3).

Для интерпретации результатов приняты следующие микробные индексы: 10^4 – небольшая инфекция, от 10^5 до 10^6 – средняя, 10^6 или больше – сильная инфекция.

2.3.2 Определение количества микроорганизмов с помощью люменометра

Для определения уровня биозараженности можно использовать специальные приборы – люменометры, например, ««ЛЮМ-1»».

Люменометр – высокочувствительный прибор для регистрации биолюминесценции в видимой области спектра – слабых оптических свечений, возникающих в живых организмах и биохимических реакциях. Свечение отражает вредные для организма процессы, в его основе лежат реакции радикалов, которые обладают способностью разрушать клеточные структуры и приводить к развитию болезней человека, поэтому за последние годы исследование люминесценции, сопровождающей биохимические реакции в живых клетках, привлекает большое внимание исследователей.

Благодаря простоте регистрации свечения и существованию ряда биохимических систем, с помощью которых можно осуществлять быстрый контроль бактериальной зараженности различных материалов, в том числе продуктов питания, воды и воздуха, биолюминесценция все шире используется в медицине и санитарии.



Рисунок 4 - Люменометр «ЛЮМ-1»

Внешний вид прибора люменометра «ЛЮМ-1» показан на рисунке 4. Микробная загрязненность определяется по концентрации аденозин-5'-трифосфата (АТФ). АТФ содержится во всех живых клетках микроорганизмов. Содержание АТФ в образце пропорционально содержанию в образце жизнеспособных клеток, т.е. микробной загрязненности.

Проводят измерения в следующем порядке:

- 1 Включают прибор. Перед началом работы прибор проведёт калибровку. После окончания калибровки на экране в поле 1 появится 0. Если в процессе калибровки произошла ошибка, то на экране появится сообщение «ошибка калибр».

- 2 Дают прибору прогреться в течение 3-х минут. Кюветное отделение должно находиться в рабочем состоянии, в поле должен индицироваться символ V. Поместили кювету с исследуемой средой и интерпретировали результат.

2.3.3 Методика визуальной оценки жизнеспособности микроорганизмов

Визуальная оценка жизнеспособности микроорганизмов осуществляется при помощи микроскопа. Данным методом возможно определение количества анаэробных и аэробных бактерий в исследуемом объеме пробы, их физиологического состояния, например, размер, состояние ресничек, цвет, наличие включений, активность и их видовую принадлежность.

Существует два вида исследований под микроскопом:

- «метод висячей капли»;
- «метод раздавленной капли».

2.3.3.1 Метод висячей капли

Небольшая капля биопленки наносится на стерильное покровное стекло, сверху накрывают предметным с специальной луночкой. Края данного отверстия перед исследованием обрабатывают вазелином. Оба стекла немного прижимают друг к другу. В результате, они склеиваются и помещаются под микроскоп для рассмотрения.

2.3.3.2 Метод раздавленной капли

Тщательно размешанную каплю биопленки наносят на чистое предметное стекло, сверху – покровное стекло. После чего образец закрепляют на столике микроскопа и просматривают. Таким способом возможно определить формы бактерий до рода или вида. Для определения видовой принадлежности организмы делают неподвижными с помощью специальной фиксирующей жидкости. Помимо этого, возможно провести оценку физиологического состояния микроорганизмов, наличия в биомассе тех или иных органических и минеральных частиц, мусора, волокон и др.

2.3.3.3 Количественный учет микроорганизмов

Исследование данным методом проводится в три этапа

1 этап. На этом этапе учитываются организмы с плотностью более 100 экз. на 1 мл.

Капля с размешанным биоматериалом объема 0,01 мл микропипеткой наносится на предметное стекло и накрывается подрывным стеклом 9:9мм. Образец закрепляется на микроскопе с объективом 10[×] и окуляром 10[×] и рассматривается начиная слева направо до конца, а затем справа налево. Необходимо быть внимательным и не упустить ни одного поля зрения. Вода в образце быстро испаряется, поэтому необходимо просмотреть его целиком в довольно сжатые сроки, иначе при подсчете велика вероятность ошибки.

2 этап позволяет учесть микроорганизмы, число которых превышает 10 в 1мл. Капля размешанного биоматериала объема 0,1 мл микропипеткой наносится на предметное стекло и накрывается подрывным стеклом 24:24мм. Образец закрепляется на микроскопе с объективом 10[×] и окуляром 7[×] и рассматривается тем же способом, что и на первом этапе. Точность подсчета повышается, если на втором этапе учитываются колониальные и крупные организмы, независимо от того, встречались они на первом этапе подсчета или нет.

3 этап. Используется микроскоп с окуляром 10[×] и объективом 10[×]. Произвольное количество пробы отирается и помещается между двумя предметными стеклами. Получается большой образец, в котором проба воды представлена очень обильно. Можно не спешить при осмотре этого препарата, при высыхании он заменяется свежим. Здесь внимание следует сосредоточить на состоянии обитателей, плотности, величине, форме и наличии посторонних примесей.

Полученные результаты следует разделить на дозу пробы воды в г/л и на обчисланный объем в мл.

2.3.4 Метод предельных разведений СВБ

Метод предельных разведений, пожалуй, самый популярный для количественной оценки СВБ [21]. Сущность метода заключается в определении количества бактерий в 1 мл пробы. Однако, необходимо учесть, что определяется не истинное число бактерий, а количество жизнеспособных

клеток в популяции и не учитывает те организмы, которые не растут или растут очень медленно.

Порядок проведения исследования следующий:

1. В специальные пенициллиновые стерильные флаконы разливают по 9 мл питательной среды для бактерий.

2. Затем шприцем вводят в первый пенициллиновый флакон 1 мл анализируемой пробы. Это первое разведение – 1:10.

3. Полученную во втором этапе смесь перемешивают и с помощью нового шприца переносят в количестве 1 мл во второй флакон. Это второе разведение – 1:100.

4. Повторяют этап 3 в количестве 10 раз.

5. Все флаконы помещают в термостат и выдерживают при температуре 34-35°C в течение 15 суток.

6. По истечении 15 суток по помутнению среды и образованию черного осадка сульфида железа (таблица 3) можно заметить рост микроорганизмов.

7. Исходя из результатов, наличия или отсутствия роста бактерий после инкубации, считают число жизнеспособных клеток.

Таким образом определение количества бактерий методом предельного разведения включает последовательное десятикратное разведение анализируемой пробы в питательной среде, регистрацию наличия или отсутствия роста бактерий во флаконах после инкубации их в термостате и расчет наиболее вероятного числа клеток бактерий, содержащихся в 1 мл исходной пробы.

Таблица 3 – Определение наиболее вероятного числа живых клеток в исходной пробе

Номер флакона, в котором отмечен рост бактерий	Разведение	Наиболее вероятное количество бактерий в исходной пробе, клеток/мл
1	1:10	от 1 до 10
2	1:100	Свыше 10 и до 100
3	1:1000	Свыше 100 и до 1000

4	1:10000	Свыше 1000 и до 10000
5	1:100000	Свыше 10000 и до 100000
6	1:1000000	Свыше 100000 и до 1000000
7	1:10000000	Свыше 1000000 и до 10000000
8	1:100000000	Свыше 10000000 и до 100000000
9	1:1000000000	Свыше 100000000 и до 1000000000
10	1:10000000000	Свыше 1000000000и до 10000000000

3 МЕТОДЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ И БОРЬБЫ С БИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИЕЙ

В литературных источниках, патентах и исследованиях описываются следующие способы борьбы с бактериальной коррозией (таблица 4).

Таблица 4 – способы борьбы с бактериальной коррозией

	1 вариант классификации	2 вариант классификации
1	Применение ингибиторов-бактерицидов	Воздействие на металл и покрытие 1) механическое удаление загрязнений; 2) гидрофобизирование поверхности; 3) физические методы: обезвоживание, облучение; 4) повышение общей коррозионной стойкости металлов и защитной способности покрытий; 5) повышение адгезии покрытий; 6) контактные ингибиторы коррозии, смазочные материалы; 7) применение биоцидных ингредиентов в лакокрасочных покрытиях (ЛКП).
2	Продувка среды кислородом	Воздействие на среду и условия эксплуатации 1) поддержание $t \sim 20^\circ\text{C}$, влажности менее 80 %, воздухообмен. 2) предотвращение проникновения микроорганизмов (герметизация, очистка, осушка, воздуха и т. п.). 3) электрохимические методы (катодная защита и т. п.). 4) химические методы (летучие ингибиторы коррозии, биоциды и др.).
3	Изменение pH пластовой воды	Прямое воздействие на микроорганизмы включает следующие приемы: 1) радиационная защита (радиоактивные вещества);

		2) биологическая защита (антагонизм, конкуренция микроорганизмов); 3) экологическая защита (паразитизм неопасных микроорганизмов на опасных для повреждений микроорганизмов); 4) подбор бактерицидов в целях подавления процессов жизнедеятельности коррозионно-опасной микрофлоры.
4	Применение защитных покрытий, стойких к воздействию микроорганизмов	
5	Катодная защита покрытий, стойких к воздействию микроорганизмов	
6	Удаление из среды питательных веществ СВБ	

Комбинированные методы состоят в воздействии комплекса факторов для подавления микробиологической коррозии.

3.1 Химическое воздействие

Для подавления жизнедеятельности бактерий в нефтепромысловых областях применяются два основных класса химических реагентов:

- биоциды (окисляющие и неокисляющие/органические);
- биостаты (управляемые «биоциды» или ингибиторы метаболизма).

Биоциды уничтожают микроорганизмы, в то время как биостаты лишь вмешиваются в их жизнедеятельность, сводя образование сульфидных продуктов к минимуму. Совместное их использование позволяет добиться лучшего результата в сравнении с обработкой одним продуктом.

Использованием комбинации биоцидов и биостатов также можно добиться большего эффекта по сравнению с обработкой одним продуктом.

Окислительные бактерициды, такие как хлор/гипохлорит, как правило, требуют более длительного времени пребывания (до 30 мин), чем органические биоциды, для того, чтобы достичь полного уничтожения

бактерий. Органические бактерициды характеризуются высокой «скоростью уничтожения» и обычно требуют относительно больших дозировок, часто в диапазоне 400-1000 ppm. Как правило, органический бактерицид добавляется один раз в несколько дней в течение нескольких часов за один раз.

Во многих нагнетательных скважинах происходит микробиологическая коррозия, несмотря на применение бактерицидов в обрабатываемой системе. Кроме неэффективного бактерицида, возможно еще одной причиной увеличения микробиологической коррозии является тот факт, что при применении химических веществ они не контактируют с намеченными бактериями в достаточной концентрации, с должным временем выдерживания и/или частотой обработок. Другое исследование показывает, что некоторые водоочистные добавки на самом деле являются питательными веществами, способствующими росту бактерий. Другой и более распространенной причиной микробиологической коррозии является недостаточная дозировка бактерицида.

3.1.1 Добавление бактерицида для устранения СВБ

Существуют два класса бактерицидов:

- окисляющие бактерициды;
- неокисляющие органические бактерициды.

Основным средством обработки систем ППД, как правило, являются окисляющие бактерициды и вторичные средства с неокисляющими органическими бактерицидами. Хлор / гипохлорит, как правило, используется в качестве окисляющего бактерицида в системах водозабора.

Окисляющие бактерициды

Окисляющие бактерициды вызывают необратимое окисление / гидролиз белковых групп в микроорганизме и полисахаридах, которые прикрепляют микроорганизмы к поверхности оборудования. Результатом данного процесса является потеря нормальной активности фермента и гибель клеток. Таким образом, окисляющие бактерициды действуют против всех штаммов сульфатвосстанавливающих бактерий, в то время как некоторые

сульфатвосстанавливающие бактерии могут быть устойчивы к некоторым неокисляющим органическим бактерицидам. Краткий перечень окисляющих бактерицидов выглядит следующим образом:

1. Образованные электрохимическим способом хлор / гипохлорит (и бром / гипобромит);
2. Соли гипохлорита и гипобромита;
3. Стабилизированный бромхлорид;
4. Гидроксильные радикалы;
5. Хлорамины;
6. Хлордиоксид;
7. Хлоризоцианураты;
8. Галогенсодержащие гидантоины;
9. Перекись водорода и надуксусная кислота.

Как видно из перечисленного выше списка это в основном хлорорганические соединения, которые обладая высокоэффективными свойствами, могут вызывать ряд осложнений при их применении.

Опубликован обзор факторов, которые необходимо учитывать при применении окислительных бактерицидов в промышленных условиях.

Неокисляющие органические биоциды

В общем, неокисляющие органические бактерициды функционируют, прежде всего, за счет изменения проницаемости клеточных стенок микроорганизмов и вмешательства в их биологические процессы. Неокисляющие органические бактерициды менее склонны к коррозии, чем окисляющие бактерициды: в самом деле, некоторые из них могут ингибировать коррозию. В класс неокисляющих органических бактерицидов входят:

1. Альдегиды;
2. Четвертичные фосфониевые соединения;
3. Четвертичные аммониевые поверхностно-активные вещества;
4. Катионные полимеры;

5. Органические бромиды;
6. Метронидазол;
7. Изотиазолонны (изотиазолиноны) и тионы;
8. Органические тиоцианаты;
9. Фенолы;
10. Алкиламины, диамины и триамины;
11. Дитиокарбаматы;
12. 2-Децилтиозтанамин и его гидрохлорид;
13. Производные триазины;
14. Оксазолидины;
15. Другие особые классы поверхностно-активных веществ.

Недавно было проведено исследование для определения коррозионной активности неокисляющих бактерицидов, применяемых в промышленных условиях, при концентрациях в пределах от 10000 до 100000 ppm. Скорость коррозии весьма существенно варьировалась от одного бактерицида к другому, особенно при высоких концентрациях. Было обнаружено, что некоторые бактерициды вызывают лишь небольшую коррозию даже при высоких дозировках, в то время как другие бактерициды при высоких концентрациях являлись гораздо более коррозионными. В общем, было обнаружено, что коррозионная активность бактерицида непосредственно связана с его дозировкой, более высокие дозировки коррелируют с более высокой степенью коррозии. Однако, в целом, данные показывают, что польза от обработки бактерицидами для предотвращения микробиологической коррозии существенно перевешивает любое потенциально негативное воздействие в качестве ускорителей коррозии.

Только некоторые из вышеперечисленных классов бактерицидов, используются в нефтепромышленных условиях в основном из-за их низкой стоимости; другие, например, используются в системах с замкнутым контуром воды или градирнях. Наиболее распространенными неокислительными органическими бактерицидами в нефтяной

промышленности являются глютаральдегид (глют) и сульфат тетраокись гидроксиметилфосфония, с меньшим количеством используемого формальдегида и акролеина (два последних альдегида подозревались в канцерогенности и в последнее время существует внегласный закон по невозможности содержания фенола и формальдегида). Данные бактерициды иногда используются в сочетании с поверхностно-активными веществами на основе четвертичного аммония и другими синергистами. Данные поверхностно-активные вещества могут иметь свое собственное бактерицидное действие, но они также помогают проникать в устоявшиеся биопленки.

3.1.2 Обработка биостатом, который контролирует рост бактерий

Биостаты тормозят дальнейший рост микроорганизма, не убивая его. До тех пор, пока микроорганизм подвержен воздействию биостатического агента, микроорганизм не может размножаться. Тем не менее, когда микроорганизм не подвергается воздействию биостатического материала, он может размножаться. Биостаты для нефтяной и газовой промышленности очень эффективно предотвращают образование сероводорода, поддерживая низкий уровень сульфатвосстанавливающих бактерий и ингибируя их метаболическую активность. Они добавляются при гораздо более низких концентрациях (2-10 ppm), чем органические бактерициды. Некоторые органические бактерициды также функционируют в качестве биостатов, но не все биостаты являются бактерицидами. Как правило, органический бактерицид дозируется периодически ударной дозой, либо непрерывно.

Реагенты-бактерициды практически не требовательны к качеству обеззараживаемых вод. Кроме того, при дозировании они создают в воде бактерицидную концентрацию, позволяющую уничтожать бактерии на всем пути транспорта воды, включая резервуары, водоводы и ПЗП нагнетательных скважин, являющихся рассадниками микрофлоры. Не требуется постоянного дозирования – достаточно периодических обработок по мере восстановления биопленки с адгезированными бактериями. В зависимости от активности

бактерий и отклонений от оптимальных условий развития, периодичность обработок колеблется от 1 до 3 раз в квартал.

При стоимости реагента 3 000 \$ (75 тыс. руб./т), ударной дозировке 500 г/м³ в течение 1-х суток и расходе воды 12 000 м³/сут. (сопоставляется с производительностью установки «Лазурь М-500»), стоимость реагента для обработки 1 м³ воды составляет 0,42 - 1,25 руб., что выше удельных затрат по технологии (ультразвук + ультрафиолет) с использованием установки «Лазурь» (0,34 руб./м³).

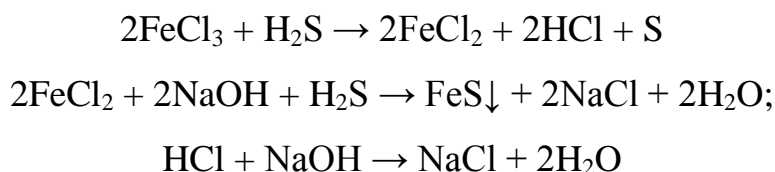
На мой взгляд, оптимальным с точки зрения эффективности и экономичности будет комбинирование этих двух способов: постоянная обработка поступающей извне воды физическим способом, и периодическая обработка сточной воды химическим способом. При этом за счет резкого снижения бактериального фона в смешанной воде за счет физической дезинфекции пресной и артезианской воды, возможно сокращение периодичности химических обработок до 1-2 раз в год, что снизит удельную стоимость химической обработки до 0,1 - 0,21 руб./м³.

В нефтегазовой промышленности наибольшее применение нашла обработка зараженных микроорганизмами сред химическими веществами - бактерицидами. Указанные реагенты должны обладать высоким бактерицидным эффектом, в особенности, по отношению к СВБ; эффективно защищать сталь от коррозии в агрессивных коррозионных средах; хорошо диспергироваться в субстрате; кроме того, желательно, чтобы бактерицид не был высокотоксичным. Важно, чтобы рекомендуемые бактерициды и их композиционные смеси имели хорошую сырьевую базу и экономически выгодную стоимость. В качестве бактерицидов применяются различные классы как органических, так и неорганических соединений.

Для удаления сероводорода из воды и закачки в нефтеносные пласты применяют нейтрализаторы, такие как реагент ЖС-7, представляющий собой порошок следующего состава: 98% Fe₂O₃ и 1,5-2,0 FeCl₃; комплексное

соединение меди – тетрааминкупрогидроксид $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$; хлорид цинка ZnCl_2 ; двуокись марганца MnO_2 и др.

Эти реагенты взаимодействуют с сероводородом с образованием нерастворимых в воде сульфидов и других продуктов. Реакции с соединениями такого типа носят обратимый характер и для устойчивости получаемых продуктов необходима щелочная среда. Поэтому для поддержания pH в пределах 9-10 добавляют известь или едкий натр, например:



Существуют критерии, по которым судят об эффективности применяемого бактерицида: измеряют концентрация H_2S и SO_4^{2-} , число СВБ в единице объема воды или грунта. Эти показатели определяются до и после обработки среды биоцидом. Считается, что эффективной концентрацией бактерицида является та, при которой погибает не менее 99% бактерий.

Одним из наиболее распространенных, дешевых и достаточно эффективных бактерицидов является формалин. Он представляет собой 40% водный раствор формальдегида (H_2CO). На промыслах «Татнефти» были проведены промышленное испытание формалина с концентрацией 0,1-0,2%. Установлено, что продолжительность бактерицидного эффекта составляет около года. При повторной обработке формалином зараженной бактериями среды адаптации СВБ к реагенту не происходит.

С целью ингибирования роста микроорганизмов в околотрубных грунтах и на стенках обсадных колонн скважин для предотвращения биокоррозии в качестве бактерицида испытан диэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, являющийся доступным товарным продуктом, выпускаемым химической промышленностью. Обработка почв и буровых растворов диэтиламином уже в течение первых 24 часов позволила на несколько порядков снизить численность микроорганизмов.

Эффективным реагентом для борьбы с сероводородной коррозией является метилсульфонат (МСН) – доступный промышленный продукт, широко используемый как сополимер при синтезе нитронного волокна, обладающий бактерицидной активностью в отношении СВБ и свойствами нейтрализатора сероводорода. Реагент представляет собой тонкодисперсный порошок, хорошо растворимый в воде и нетоксичный [].

Для повышения эффективности предотвращения роста бактерий, оздоровления условий труда и уменьшения доз бактерицида предложен способ, по которому в притрубный грунт или пластовую воду вводился реагент β -хлорэтоксин-2,2,2-трихлорэтил-N-метилкарбамат. Данное вещество представляет собой вязкую жидкость с температурой кипения 148°C, не растворимую в воде, но растворимую в ацетоне, спирте, бензоле. Реагент вводится в количестве 0,4-0,5 мл/л воды. Дозировка карбамата 0,1 мл/л полностью подавляет жизнедеятельность СВБ, но с учетом разбавления реагента в пластовых водах дозировку бактерицида увеличивают до 0,4-0,45 мл/л. Для закачки в грунт это количество снижается в 3-4 раза. Технико-экономические преимущества предполагаемого способа заключается в том, что данный реагент по своей эффективности превосходит бактерицидность такого биоцида, как формалин, и действует при этом в гораздо меньших дозах. Кроме того, он более дешев, не является летучим и не оказывает токсического воздействия на людей.

Среди четвертичных солей аммония (ЧСА) в качестве бактерицидов известны алкилтриметиламмонийхлорид, алкилбензилдиметиламмонийхлорид, алкилбензол-пиридинийхлорид и др. Они зарекомендовали себя как эффективные реагенты для борьбы с СВБ.

Преимуществами четвертичных солей аммония в качестве биоцидов перед другими соединениями являются продолжительное время сохранения активности при минимальных биоцидных концентрациях и относительно низкая стоимость. Возможный механизм действия четвертичных солей аммония связан с катионной структурой соединений и способностью

растворяться в фосфолипидных слоях клеточной оболочки бактерий, вызывая их разрушение.

Возможны четыре варианта проведения бактерицидной обработки:

1. Непрерывная дозировка в рабочих концентрациях.

Эффективная дозировка бактерицида непрерывно закачивается в поток флюида (скважинная жидкость, подтоварная вода). Дозы закачки определяются в ходе проведения бактерицидных тестов, а точки закачки должны размещаться до колоний бактерий. Способы закачки – в затрубное пространство скважины, в выкидную линию, на вход УПН, на вход ЦНС на КНС и др. Этот способ обработки приводит обычно к действию, носящему больше бактериостатический характер, чем бактерицидный. При этом необходимо предусматривать чередование двух или трех бактерицидов с тем, чтобы избежать явлений привыкания.

2. Периодическая обработка. Закачка идет не непрерывно, а в определенной последовательности и закачиваемые количества гораздо более значительны. Частота и дозы закачки определяются в результате проведения испытаний на месте. Точки закачки такие же, как и в предыдущем случае, предусматривается также чередование бактерицидов. В случае очень высокой бактерицидной активности необходимо обязательно чередовать непрерывную и периодическую бактерицидные обработки.

3. Пробковая технология. Суть технологии состоит в том, что через установку проходит пробка концентрированного раствора бактерицида со следующей за ней жидкостью, обрабатываемой непрерывно. Технология применяется при гидравлических испытаниях трубопроводов и резервуарного оборудования.

4. Задавка бактерицида в призабойную зону пласта (ПЗП) добывающей скважины. Технология применяется при необходимости бактерицидной обработки ПЗП обводненных добывающих скважин, эксплуатирующих нефтенасыщенные горизонты с не высокими пластовыми температурами до 40-50 °С, при которых СВБ не стерилизуются, а эффективно развиваются.

Места дозирования бактерицида выбираются в зависимости от бактериальной зараженности нефтепромысловых объектов.

Следует отметить, что общепризнано, что наиболее активно СВБ развиваются в ПЗП нагнетательных скважин, отстойниках и резервуарном парке УПН.

Так, в ходе анализа микробиологической зараженности нефтепромысловых сред и наземного оборудования нефтедобывающих подразделений ОАО «Юганскнефтегаз» показал, что наибольшей зараженностью коррозионно-агрессивными СВБ обладают сточные и подтоварные воды, направляемые в систему ППД после резервуаров очистных сооружений ЦППН [23].

Для борьбы с микробиологической зараженностью нефтепромысловых сред и подавления биокоррозии была разработана технология, заключающаяся в последовательной обработке нефтепромысловых сред биоцидом и ингибитором коррозии. Предварительная биоцидная обработка подавляет биокоррозию, а также за счет смыва биопленки и механических примесей с поверхности металла облегчает доступ к ней ингибитора коррозии, снижая тем самым его эффективную дозировку.

В течение 1996-2001 годов на различных объектах ОАО «Юганскнефтегаз» были проведены испытания комплексной технологии по нескольким вариантам:

1. Биоцидная обработка сточной воды непосредственно в резервуарах очистных сооружений (ОС) ЦППН;
2. Биоцидная обработка сточной воды после резервуаров ОС ЦППН;
3. Биоцидная обработка сточной воды на КНС.

Наиболее целесообразным, как с точки зрения экономической, так и технологической эффективности, признан вариант 1, позволяющий защитить от биокоррозии всю цепочку оборудования, контактирующую с агрессивными сточными водами. В качестве биоцида использовался реагент ЛПЭ-11 в дозировке 500 г/м³, обеспечивающей полное подавление

планктонных форм СББ, и в дозировке 1000 г/м³, обеспечивающей подавление адгезированных форм СББ, а также реагент комплексного действия СНПХ-1004р, подавляющий планктонные и иммобилизованные на металле СББ при дозировке до 500 г/м³ и обладающий высокой эффективностью ингибирования коррозии. При использовании в технологии в качестве биоцида реагента ЛПЭ-11, в качестве ингибитора коррозии применялись реагенты И-21ДМ, Нефтехим-1 и Сонкор-9701.

Для оценки технологической эффективности опытно-промышленных работ, с определенной периодичностью в процессе обработки и после ее проведения отбирались пробы сточной воды со входа и выхода обработанного резервуара, а также с нескольких КНС, расположенных на различных расстояниях от места ввода реагентов, которые затем анализировались на содержание планктонных СББ и количество взвешенных частиц (КВЧ). Количество адгезированных СББ определяли соскобом с пластинок, подвешиваемых в водной фазе резервуаров очистных сооружений ЦППН, а также диспергированием в ультразвуковой бане биопленки с металлических образцов, экспонировавшихся в проточных ячейках.

Анализ и обобщение результатов применения технологии защиты от коррозии и биокоррозии в ОАО «Юганскнефтегаз» за последние несколько лет позволил сделать следующие выводы:

- во время закачки биоцида количество СББ в сточной воде уменьшается в несколько раз, что связано с подавлением планктонных форм СББ, но уже на вторые, третьи сутки после обработки биоцидом количество СББ вновь возрастает почти до первоначальных значений, что связано с происходящим смывом с внутренней поверхности резервуаров и водоводов механических отложений и биопленки из адгезированных форм СББ. Через 7-10 суток после обработки зараженность сточной воды СББ в 100-1000 раз ниже фоновых значений. Спустя один месяц после обработки количество планктонных СББ в пробах практически достигает контрольных значений.

- количество адгезированных на металле СВБ в результате биоцидной обработки снижается в 10 – 100 раз и восстанавливается до своего первоначального значения через 1,5 – 2 месяца. На рисунке 5 представлены усредненные кривые изменений количества планктонных и адгезированных форм СВБ в ходе биоцидной обработки.

Анализ адгезированных форм СВБ должен быть определяющим и превалирующим критерием при оценке эффективности технологий применения биоцидов, так как именно иммобилизованные на металле бактерии ответственны в основном за характерную для трубопроводов систем ППД ОАО «Юганскнефтегаз» локальную коррозию. Поэтому периодичность обработок должна выбираться исходя из времени восстановления «фонового» уровня адгезированных, а не планктонных форм СВБ, которое составляет в среднем два месяца.

Коррозионная агрессивность среды в ходе испытания технологии оценивалась гравиметрическим методом по образцам-свидетелям, установленным на концевых участках водоводов ЦППН – КНС. В зависимости от направления защиты, марки ингибитора коррозии и технологии его применения, защитный эффект составил 61 – 98 %, в большинстве случаев – более 90 %.

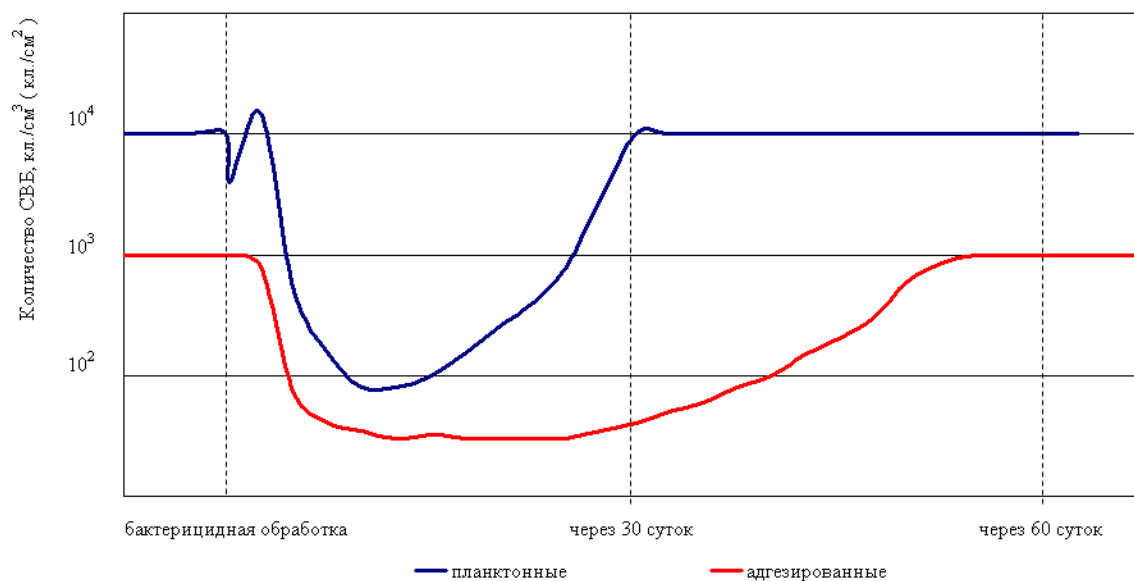


Рисунок 5 – Количества планктонных и адгезированных форм СВБ в ходе биоцидной обработки

Таким образом, опыт применения технологии комплексной защиты от коррозии показал, что сочетание биоцидных обработок с ингибированием является эффективным способом снижения коррозионной агрессивности сред зараженных коррозионно-опасной микрофлорой [25].

Снижение общего уровня бактериальной зараженности на месторождении удастся достичь и путем дозирования комплексного реагента ингибитора коррозии – бактерицида в напорные нефтепроводы. Так, при непрерывном дозировании ингибитора-бактерицида СНПХ-1004 в напорные нефтепроводы с удельным расходом 25-30 г/м³ с целью их защиты от коррозионного разрушения удалось снизить уровень зараженности бактериальной микрофлорой подтоварной воды на пунктах подготовки нефти за счет подавления жизнедеятельности СВБ в нефтяной эмульсии (рисунок 6).

Благодаря использованию реагента СНПХ-1004 в качестве ингибитора-бактерицида на ЦКНС Кушкульского месторождении (АНК «Башнефть»)

удалось снизить содержание биогенного сероводорода в 2 раза, СВБ - на 3 порядка, количество порывов водоводов - на 30%.[].

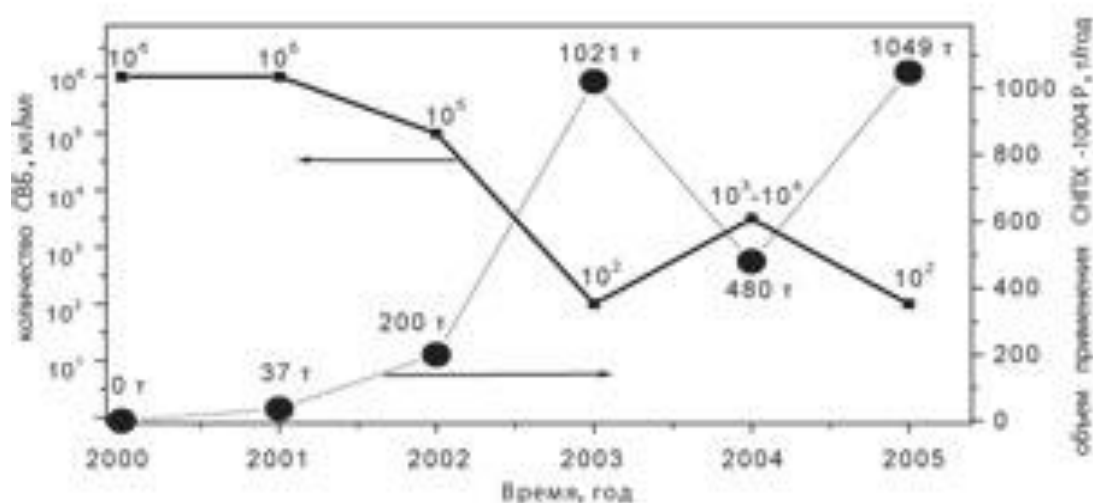


Рисунок 6 – Изменение зараженности объектов ООО «РН-ЮНГ» на фоне промышленного применения СНПХ-1004

Эффективной технологией подавления бактериальной зараженности призабойной зоны добывающих скважин и, как следствие, снижения интенсивности образования комплексных солевых осадков, содержащих сульфид железа зарекомендовала себя технология, заключающаяся в задавке в ПЗП ингибитора солеотложения и бактерицида. Так применение данной технологии на скважинах Игровского и Бураевского месторождений НГДУ «Краснохолмскнефть» при задавке ингибитора солеотложения Инкредол-1 и ингибитора-бактерицида СНПХ-1004 позволило в 2-3 раза увеличить межремонтный период работы скважин, за счет снижения содержания СВБ в попутно-добываемой воде на 2 и более порядков и снижения содержания ионов железа в 2-4 раза [23-25].

Для защиты трубопроводов и нефтепромыслового оборудования от биокоррозии и солеотложения сульфида железа предложен к реализации комплекс пяти технологий подавления СВБ обработкой бактерицидом пластовой воды в ее кругообороте:

- технология подавления СВБ периодической закачкой в ПЗП композиционного состава, содержащего ингибитор солеотложения и бактерицид в соотношении 3:2;
- технология подавления СВБ в добывающей скважине и выкидных трубопроводах периодической подачей бактерицидно-ингибиторной композиции в межтрубное пространство скважины с последующей циркуляцией по замкнутому контуру;
- технология подавления СВБ в нефтепроводах ранним введением комплексно-действующего реагента Реапон-ИФ в осложненных участках системы нефтесбора;
- технология подавления СВБ в технологических нефтепроводах, емкостном оборудовании УПС, НСП, периодической прокачкой «пробок» пластовой воды, содержащей бактерицид и ингибитор коррозии;
- технология подавления СВБ в ПЗП нагнетательных скважин периодической дозировкой бактерицида в закачиваемую пластовую воду.

3.1.3 Методы проведения бактерицидных обработок

Так как источником заражения СВБ выступают пресные и артезианские воды, а наибольшее развитие бактериальная микрофлора получает в РВС очистных сооружений и ПЗП нагнетательных скважин, то предпочтительно сконцентрировать внимание на подавлении СВБ на УПСВ и системе ППД.

Для осуществления технологического процесса обеззараживания подтоварной воды и ПЗП нагнетательных скважин предлагается апробация успешно зарекомендовавшей себя в Юганском регионе следующей технологии в одном из трех вариантов.

Вариант 1. Периодическая ударная обработка бактерицидом резервуаров сбора подтоварной воды для подавления бактериальной микрофлоры в наземном оборудовании и ПЗП нагнетательных скважин. Периодичность должна составлять: не менее 1 раза в 2 месяца, т.е. 6 обработок в первый год внедрения технологии с последующим снижением

периодичности до 1 обработки в квартал (второй год внедрения технологии) и 1 обработки в полугодие (третий год внедрения технологии)

Данная обработка может производиться:

- 1) с остановкой резервуара на 1-2 суток. Рекомендуется остановка на 1 сутки;
- 2) с постоянной подачей бактерицида в резервуар в течение 2 суток с непрерывной откачкой подтоварной воды на КНС.

Принципиальная схема технологического процесса приведена на рисунке 5, характеристика, требующегося оборудования в таблице 5.

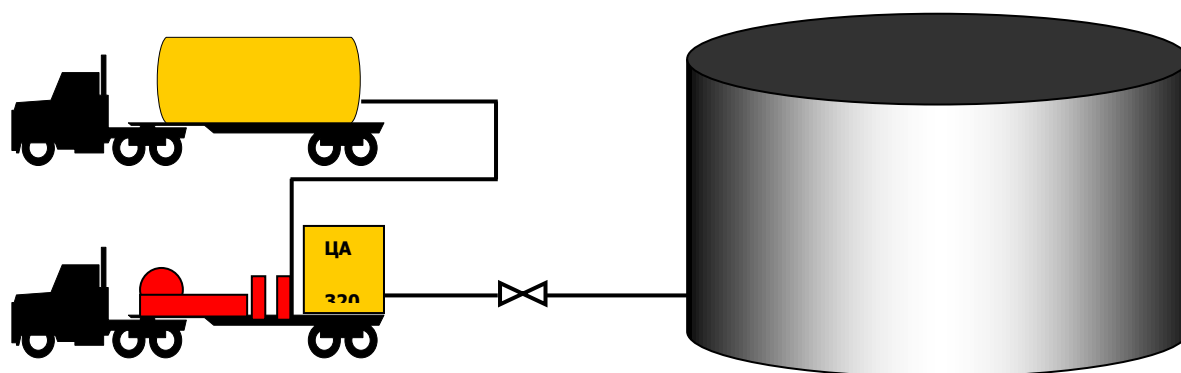


Рисунок 5 – Схема обвязки оборудования при периодическом дозировании в резервуар РВС очистных сооружений

Таблица 5 – характеристика оборудования при периодическом дозировании в резервуар РВС очистных сооружений

Потребность в оборудовании:	
цементировочный агрегат	ЦА-320 (УНБ-125х32) Вместо цементировочного агрегата ЦА-320 (УНБ-125х32) допускается использование мобильной БРХ.
автоцистерна	АЦ-8, АЦ-15
Технические характеристики цементировочного агрегата ЦА-320:	
насос высокого давления	НЦ-320 (поршневой)
потребляемая мощность	125кВт

полезная мощность	100кВт
рабочее давление нагнетания	32МПа
предельное давление нагнетания	40 МПа
наибольшая идеальная подача	26л/с
габаритные размеры	2385 x 750 x 2390
емкость мерного бака	6 куб.м
емкость бачка для цементного раствора	0.25 куб.м
условный диаметр приемной линии	100 мм
условный диаметр нагнетательной линии	50 мм
насос водоподающего блока	ЦНС 38-154, (центробежный)
привод насоса	Автономный двигатель 3МЗ-511

Вариант 2. Периодическая ударная обработка бактерицидом подтоварной воды на вход насосов откачки воды в систему ППД для подавления биоценоза в ПЗП нагнетательных скважин в течение 2 суток. Периодичность должна составлять: не менее 1 раза в 2 месяца, т.е. 6 обработок в первый год внедрения технологии с последующим снижением периодичности до 1 обработки в квартал (второй год внедрения технологии) и 1 обработки в полугодие (третий год внедрения технологии).

Принципиальная схема технологического процесса приведена на рисунке 6, потребность в оборудовании в таблице 5.

Таблица 5 – потребность в оборудовании для осуществления периодической ударной обработки

Потребность в оборудовании:	
цементировочный агрегат	ЦА-320 (УНБ-125х32) Вместо цементировочного агрегата ЦА-320 (УНБ-125х32) допускается использование мобильной БРХ.
автоцистерна	АЦ-8, АЦ-15

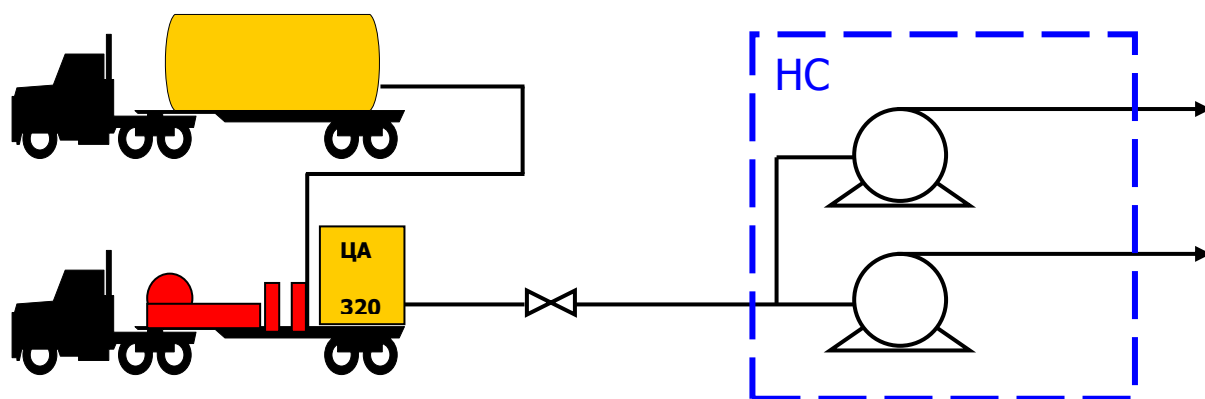


Рисунок 6 – Схема обвязки оборудования при периодическом дозировании бактерицида на насосную станцию откачки воды на КНС

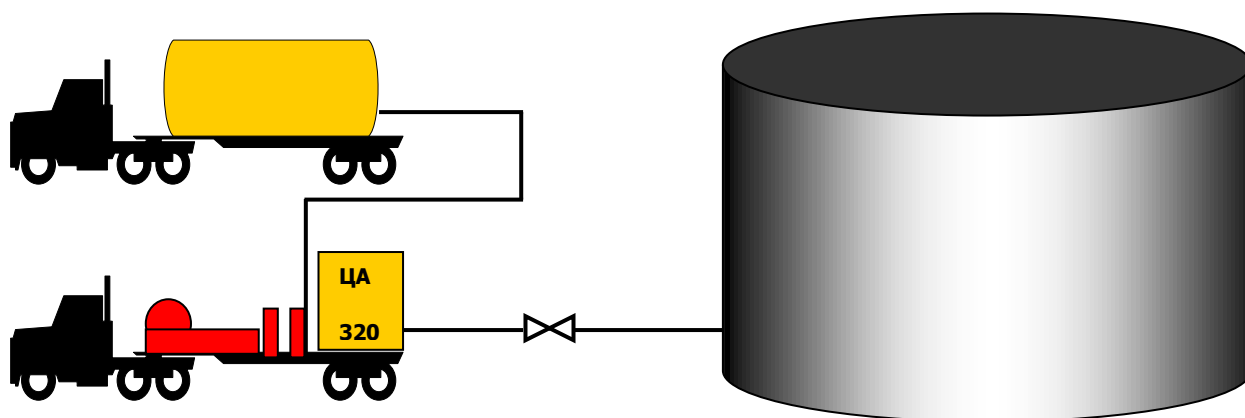
Вариант 3. Чередование периодической и постоянной обработок бактерицидом подтоварной воды. Частота периодической ударной обработки бактерицидом резервуаров сбора подтоварной воды для подавления бактериальной микрофлоры в наземном оборудовании и ПЗП нагнетательных скважин должна составлять не менее 1 раза в 3 месяца (в первый год внедрения технологии, ударная дозировка бактерицида в течение 2 суток) с последующим снижением периодичности до 1 обработки в полугодие (2 и 3 годы внедрения технологии). Также должна быть предусмотрена постоянная подача бактерицида в эффективной дозировке для подавления планктонных форм СВБ на вход насосов откачки воды в систему ППД для недопущения развития биоценоза между ударными обработками в 1 год реализации технологии.

Принципиальная схема технологического процесса приведена на рисунке 7, потребность в оборудовании в таблице 6.

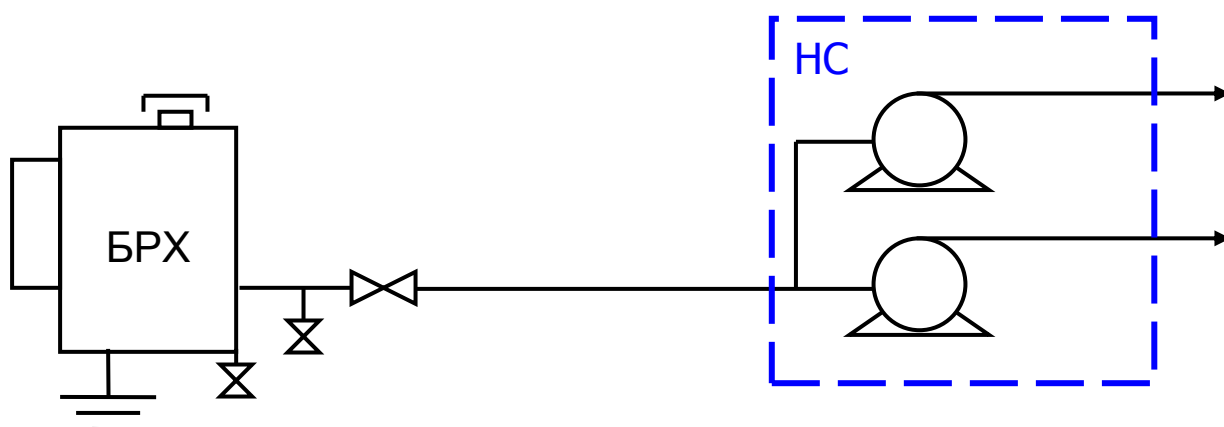
Таблица 6 – потребность в оборудовании для осуществления периодической ударной обработки

Потребность в оборудовании:	
цементировочный агрегат	ЦА-320 (УНБ-125х32) Вместо цементировочного агрегата ЦА-320 (УНБ-125х32) допускается использование мобильной БРХ.

автоцистерна	АЦ-8, АЦ-15
блок дозирования реагентов	БР, БРХ



а) периодическое дозирование в резервуар РВС очистных сооружений
КСП, ЦТП, ДНС



б) постоянное дозирование на насосную станцию откачки воды на КНС

Рисунок 7 – Схема обвязки оборудования при постоянно-периодическом варианте бактерицидной обработки

Годовая потребность в бактерициде при проведении ударных обработок по 1-3 вариантам рассчитывается по формуле

$$P_{\text{реаг}} = N_{\text{обр}} \cdot V_{\text{св}} \cdot D_{\text{удар}} \cdot N_{\text{сут}} \cdot 10^{-6},$$

где $P_{\text{реаг}}$ – годовая потребность в реагенте при ударных обработках, т;

$N_{\text{обр}}$ – количество ударных обработок в год;

$V_{\text{св}}$ – объем сбрасываемой воды, м³/сут;

$D_{\text{удар}}$ – дозировка реагента для подавления адгезированных форм СВБ, мг/л (Таблица 7);

$N_{\text{сут}}$ – количество суток проведения ударной обработки.

Таблица 7 – Ударная дозировка бактерицида

Марка реагента	Ударная дозировка, мг/л
THOR PHB 20	500
СНПХ-1004	1000
Напор 1010Б	1000
Напор 1007	1000
Кватрамин 1002	1000
Биолан	1000

При осуществлении 3 варианта обработки годовая потребность в бактерициде для постоянного дозирования рассчитывается по формуле

$$P_{\text{реаг1}} = V_{\text{св}} \cdot D_{\text{пост}} \cdot (365 - N_{\text{сут}} \cdot N_{\text{обр}}) \cdot 10^{-6},$$

где $P_{\text{реаг1}}$ – годовая потребность в реагенте для постоянного дозирования, т;

$V_{\text{св}}$ – объем сбрасываемой воды, м³/сут;

$D_{\text{пост.}}$ – дозировка реагента для подавления планктонных форм СВБ, мг/л (Таблица 2.3.1.2);

$N_{\text{обр}}$ – количество ударных обработок в год;

$N_{\text{сут}}$ – количество суток проведения ударной обработки.

Таблица 8 – Постоянная ударная дозировка бактерицида

Марка реагента	Постоянная дозировка, мг/л
СНПХ-1004	100
Напор 1010Б	100
Напор 1007	100
Кватрамин 1002	100

3.1.4 Методы проведения ингибирования погружного скважинного оборудования

Подачу ингибитора коррозии (реагента комплексного действия) в добывающие скважины рекомендуется осуществлять следующими способами:

- 1) Периодическая закачка (задавка) раствора ингибитора в призабойную зону продуктивного пласта.
- 2) Периодическое дозирование (подача) ингибитора в кольцевое пространство между обсадной колонной и НКТ (затрубное пространство скважины).
- 3) Постоянное дозирование (подача) ингибитора в затрубное пространство скважины с помощью дозирочной установки (УД, УДХ).
- 4) Постоянное дозирование (подача) ингибитора на приём насоса с помощью дозирочной установки (УД, УДХ) и специальных трубок, которые при подземном ремонте устанавливаются с внешней стороны НКТ.
- 5) Непрерывное дозирование растворимого твердого ингибитора из скважинного контейнера.

3.1.5 Технология задавки ингибитора коррозии в ПЗП

Технология обработки скважины методом нагнетания раствора ингибитора в призабойную зону продуктивного пласта включает следующие последовательные операции:

- выбор ингибитора коррозии и определение его концентрации, обеспечивающей в данной системе необходимый защитный эффект или ОСК;
- расчет массы ингибитора коррозии для нагнетания в призабойную зону, объема воды (нефти) для приготовления 10%-го раствора ингибитора коррозии и объема подавочной жидкости, нагнетаемой в призабойную зону после раствора ингибитора коррозии;
- спуск технологических НКТ ниже интервала перфорации;

- подъем технологических НКТ на 2...3 м выше кровли интервала перфорации;
- определение приемистости пласта - если она менее 100 м³/сут, то нагнетание раствора ингибитора в призабойную зону проводить не следует;
- приготовление 10%-го раствора ингибитора коррозии в бойлере или в мерной емкости агрегата ЦА-320;
- нагнетание промывочной жидкости с целью подготовки пласта для введения ингибитора. В качестве промывочной жидкости используются взаимные растворители (WAW85202 (Baker Petrolite), BP-1 (Экспериментальный завод «НЕФТЕХИМ») и др.), либо водные растворы неионогенных и катионноактивных ПАВ. Закачку проводят с максимальным расходом закачиваемого взаимного растворителя без гидроразрыва в следующей последовательности:
 - к трубному пространству скважины подключить цементирующий агрегат АЦ-32 (ЦА-320) для закачки раствора;
 - при открытой затрубной задвижке закачать кислотным агрегатом промывочную жидкость в требуемом объеме. При открытой затрубной задвижке мы получим только промывку ствола скважины, без воздействия на пласт.
 - нагнетание основного объема ингибитора – стадия введения ингибитора в пласт. Часть раствора ингибитора (недостающий объем после закачки взаимного растворителя для вытеснения жидкости глушения из НКТ) закачивается при открытой затрубной задвижке с целью заполнения оставшегося свободного объема НКТ. Далее закачка останавливается, задвижка закрывается и остальные пакки растворов в требуемом объеме закачиваются в пласт. Здесь используют 10 % раствор ингибитора (в зависимости от прогнозируемого защитного эффекта). Закачку проводят тем же агрегатом с максимальным расходом без гидроразрыва;
 - нагнетание продавочного объема жидкости – производится с целью проталкивания ингибитора глубже в пласт. Для вытеснения раствора

ингибитора рекомендуется использовать 2% раствор KCl при задавке водного раствора ингибитора и дегазированную нефть при задавке органического раствора ингибитора. Закачка осуществляется тем же агрегатом при закрытой затрубной задвижке с максимальным расходом без гидроразрыва.

- реагирование - скважину закрывают и на 12...24 ч и прекращают все работы, чтобы ингибитор коррозии адсорбировался на породе пласта;
- подъем технологических НКТ и спуск подземного оборудования;
- запуск скважины и вывод ее на рабочий режим.

Необходимое количество взаимного растворителя рассчитывается по уравнению

$$V_{пред} = 0,3 \cdot h_{перф} ,$$

где $V_{пред}$ – объем взаимного растворителя для промывки пласта, м³

$h_{перф}$ – перфорированная мощность пласта, м

Когда призабойную зону продуктивного пласта используют как естественный дозатор, то, как и при применении ингибиторов солеотложений, действует эмпирическое правило "одной третьей". Это правило заключается в следующем - третья часть закачанного в пласт ингибитора коррозии необратимо адсорбируется на породе пласта (при первых нескольких обработках), третья часть закачанного в пласт ингибитора коррозии выносится за первые несколько суток (от 3 до 15) после начала работы скважины, и только оставшаяся треть закачанного в пласт ингибитора коррозии выносится длительное время.

Поэтому расчет массы ингибитора коррозии для нагнетания в призабойную зону продуктивного пласта производят по формуле

$$M_{инг1} = 3 \cdot C_{и.р.} \cdot Q_{ж} \cdot T_{в} \cdot 1000^{-1},$$

где $M_{инг1}$ - масса ингибитора коррозии для нагнетания в призабойную зону продуктивного пласта, кг;

$C_{и.р.}$ - концентрация данного ингибитора коррозии в добываемой жидкости, обеспечивающая в данной системе необходимый защитный эффект или ОСК, мг/л (примерно г/т);

$Q_{ж}$ - дебит скважины по жидкости, м³/сут (примерно т/сут);

$T_{в}$ - планируемое время "выноса" ингибитора коррозии из пласта, сут;

1000 - множитель перевода граммов в килограммы;

3 - коэффициент правила "одной третьей".

Объем продажной жидкости (V , м³) вычисляется по формуле:

$$V = m \cdot \pi \cdot R^2 \cdot H_{пл} + V_0 + V_1$$

где m - эффективная пористость продуктивного пласта, доли единицы;

R - внутренний радиус проникновения оторочки раствора ингибитора в пласт, м. Принимается в пределах от 1,5 до 2,0 м и уточняется по результатам наблюдения за продолжительностью выноса реагента;

$H_{пл}$ - мощность пласта, м;

V_0 - объем НКТ, м³.

V_1 - объем эксплуатационной колонны от приема насоса или входа в НКТ до нижних перфорационных отверстий, м³;

$$\pi = 3,14$$

Если объем жидкости глушения составляет 130 м³, то объем продажной жидкости составит $0,2 \cdot 3,14 \cdot 1,5^2 \cdot 500 + 130 = 840$ м³ при этом время защиты скважины составит не менее 365 суток.

При установке в скважины блок-пачек процесс задавки производится до их установки путем задавки реагента по межтрубному пространству.

3.1.6 Технология периодического дозирования ингибитора коррозии в затрубное пространство скважины

Технология обработки скважин методом периодической подачи раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство скважин является более простой по сравнению с описанной выше технологией нагнетания раствора ингибитора в призабойную зону продуктивного пласта. Отчасти

поэтому метод подачи ингибитора в затрубное пространство и распространен более широко. Ингибитор коррозии подают в затрубное пространство скважин также в виде 10%-го раствора в нефти или воде. Преимущество данной технологии по сравнению с технологией нагнетания раствора ингибитора в призабойную зону продуктивного пласта заключается в том, что обработки можно производить периодически, при эксплуатации скважин, а не только во время подземных ремонтов. Недостатком данной технологии является необходимость более частых (в среднем 1 раз в 30 сут) обработок.

Технология периодической подачи раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство скважин решает следующие основные задачи:

- защита от коррозии подземного оборудования скважин с межремонтным периодом более 60...150 сут,
- защита от коррозии обсадной колонны выше динамического уровня,
- экономия ингибиторов коррозии (за счет отсутствия необратимой адсорбции на породе пласта).

Технология периодической подачи раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство скважин состоит из следующих основных операций:

- выбор ингибитора и определение его концентрации, обеспечивающей в данной системе необходимый защитный эффект или ОСК;
- расчет массы ингибитора для подачи в затрубное пространство скважины и расчет объема нефти (воды) для приготовления 10%-го раствора ингибитора коррозии;
- приготовление раствора ингибитора в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;
- подача раствора ингибитора в затрубное пространство скважин агрегатом ЦА-320 без остановки УЭЦН (при открытой затрубной задвижке).

Расчет массы ингибитора коррозии для подачи в затрубное пространство скважины производят по формуле

$$M_{\text{инг2}} = 2 \cdot C_{\text{и.р.}} \cdot Q_{\text{ж}} \cdot T_0 \cdot 1000^{-1}$$

где $M_{\text{инг}2}$ - масса ингибитора коррозии для подачи в затрубное пространство скважины, кг;

$C_{\text{и.р.}}$ - концентрация данного ингибитора коррозии в добываемой жидкости, обеспечивающая в данной системе необходимый защитный эффект или ОСК, мг/л (примерно г/т);

$Q_{\text{ж}}$ - дебит скважины по жидкости, м³/сут (примерно т/сут);

T_0 - периодичность обработок данной скважины ингибитором коррозии, сут;

1000 - множитель перевода граммов в килограммы;

2 - коэффициент, учитывающий тот факт, что около половины ингибитора коррозии выносятся за первые несколько суток.

Для скважин, работающих в режиме ФПЗ, применять данный вариант технологии ингибирования не целесообразно:

- утяжеление раствора ингибитора приведет к несовместимости товарной формы с жидкостью утяжеления и возможному осаждению действующего вещества ингибитора;

- применение продавки в такие скважины резко снизит эффективность технологии из-за быстрого выноса ингибитора.

3.1.7 Технология непрерывного дозирования ингибитора коррозии с помощью УД (УДХ)

При непрерывном дозировании с помощью УД (УДХ) без специальных трубок ввод ингибитора осуществляется непосредственно в затруб скважины через узел ввода химреагента.

При непрерывном дозировании с применением специальных трубок работы по монтажу капиллярной трубки, дозирочного насоса производятся согласно требований, приложенных к ним и правил СМР.

При непрерывном дозировании в затрубное пространство или выкидную линию скважины суточный расход ингибитора коррозии (как правило, товарной формы) (G , кг/сут) рассчитывается по формуле

$$G = 1000^{-1} \cdot C_{и.р} \cdot Q_{ж}$$

В течение первых суток ингибитор подается в режиме «ударной дозировки», которая в 2-3 раза превышает оптимальную дозировку. Затем его расход снижается до оптимальной дозировки.

Контроль за уровнем защиты от коррозии производится на основании установленной периодичности отбора проб жидкости и определения остаточного содержания ингибитора коррозии в воде. По остаточному содержанию ингибитора производится регулировка подачи дозирующего насоса.

3.1.8 Технология непрерывного дозирования с помощью скважинного контейнера

Технологическая схема применения ингибитора в контейнере сводится к следующему: Первым в скважину спускается контейнер, затем фильтр, при добыче нефти штанговым насосом или фонтанным способом, затем хвостовик. В конце устанавливается насосное оборудование и колонна НКТ.

При применении УЭЦН погружной скважинной контейнер прикрепляется к нижней части УЭЦН, а находящийся в нем реагент благодаря невысокой растворимости в добываемой продукции осуществляет защиту всей насосной установки

После спуска глубинного оборудования и запуска скважины в работу, добываемые флюиды через перфорацию омывают реагент, который постепенно растворяясь в добываемых флюидах, выносится вместе с продукцией скважины, т.е. происходит его самодозировка.

Эффективность действия ингибитора коррозии из скважинного контейнера определяется по увеличению МРП. Следует отметить, что объём скважинного контейнера, ограничен, и не все поставщики предоставляют методику определения остаточного содержания ингибитора коррозии, поэтому контроль периода защиты определить практически невозможно. Ниже приведены критерии применимости различных методов защиты от

коррозии. Уточненные и детализированные критерии применимости различных методов защиты от коррозии внутрискважинного оборудования, которые также представлены ниже.

Таблица 9 – Критерии применимости различных методов защиты от коррозии

№ п/п	Метод защиты	Критерии применимости
1	Применение низко- и среднелегированных сталей, сталей с повышенным содержанием хрома ($\leq 5\%$)	Скорость коррозии (коррозионная агрессивность среды) $\leq 2,0$ мм/год,
2	Применение нержавеющей сталей (содержание хрома 13% и выше)	Нет ограничений
3	Применение стеклопластиковых НКТ	Проведение СПО при Т не ниже -30°C , Подверженность абразивному износу, Особые условия хранения (без воздействия солнечного света), Необходимость использования специального инструмента и переводников для монтажа-демонтажа, Большой диаметр муфт - 95.4 мм, Рабочая температура $\leq 110^{\circ}\text{C}$
4	Термодиффузионное цинковое покрытие Neozinc	Не стойко в кислых и щелочных средах
5	Силикатноэмалевое покрытие	Хрупкость, склонность к скалыванию при деформациях металла НКТ во время СПО, особенно в ниппельной части
6	Эпоксидное покрытие	Верхний температурный предел $+90^{\circ}\text{C}$
7	Полиэфирное покрытие «Аргоф»	Подверженность абразивному износу
8	Полиуретановое покрытие PolyPlex-P	Нет ограничений*

9	Полифенилсульфидные (ПФС) покрытия	Нет ограничений*
10	Периодическое ингибирование через затруб	<p>При КВЧ ≤ 100 мг/л скорость ГЖС на устье ≤ 3 м/с.</p> <p>При КВЧ ≤ 500 мг/л скорость ГЖС на устье ≤ 1 м/с</p> <p>При КВЧ > 500 мг/л не применима (по зам.9)</p> <p>Не защищает корпус ПЭД</p> <p>Не применимо при работе скважины через затруб</p> <p>Риск электрокоррозии</p>
11	Постоянное ингибирование через затруб	<p>При КВЧ ≤ 100 мг/л скорость ГЖС ≤ 5 м/с</p> <p>При КВЧ ≤ 500 мг/л скорость ГЖС ≤ 2 м/с</p> <p>При КВЧ ≤ 1000 мг/л скорость ГЖС ≤ 1 м/с (3.9)</p> <p>Не защищает корпус ПЭД</p> <p>Не применимо при работе скважины через затруб</p> <p>Риск электрокоррозии</p> <p>Не защищает корпус ПЭД</p>
12	Постоянное дозирование через капиллярную трубку	<p>При КВЧ ≤ 100 мг/л скорость ГЖС ≤ 5 м/с</p> <p>При КВЧ ≤ 500 мг/л скорость ГЖС ≤ 2 м/с</p> <p>При КВЧ ≤ 1000 мг/л скорость ГЖС ≤ 1 м/с (3. 9)</p> <p>Необходимость ПРС/КРС для запуска технологии</p> <p>Возможность адресной защиты (включая ПЭД)</p>
13	Задавка ингибитора в пласт	<p>Дебит ≤ 200 м³/сут.</p> <p>Термостабильность ингибитора</p> <p>Необходимость ПРС/КРС для запуска технологии</p>
14	Использование погружного	Дебит ≤ 50 м ³ /сут.

	контейнера-дозатора	Необходимость ПРС/КРС для запуска технологии- наличие зумпфа
15	ЭХЗ с использованием СКЗ	Для защиты наружной поверхности обсадных труб При использовании для защиты УЭЦН необходим спуск доп. кабеля или кабеля с 4 жилами Не защищает внутреннюю поверхность НКТ
16	Протекторная защита	Применима для защиты УЭЦН Обводненность $\geq 60\%$
17	Высокоскоростное газопламенное напыление	Для защиты УЭЦН

В процессе проведения обработки контролируются следующие параметры:

- при периодическом дозировании ингибитора в скважину контролируется объем закачанного раствора или ингибитора (1 раз по завершении обработки);
- при задавливании ингибитора в пласт контролируется объем закачанного раствора ингибитора (1 раз по завершении обработки), объем продажной жидкости (1 раз по завершении обработки), время адсорбции ингибитора (1 раз в период запуска скважины на режим).

Систематически определяется (1 раз в месяц при задавке в пласт и 2 раза в месяц при периодической подаче в затрубное пространство) содержание ингибитора в попутно- добываемой воде добывающих скважин.

Определение содержания ингибитора в закачиваемом растворе либо попутно-добываемой воде производится в соответствии с методами анализа, приведенными в соответствующих ТУ на реагент.

Производительность дозирочного насоса, объем закачанных реагентов контролируется путем измерения уровня раствора мерниками, устанавливаемыми на емкостях с раствором ингибитора или расходомерами.

В случае снижения содержания ингибитора в добываемой воде ниже допустимого минимального уровня технологическая группа нефтепромысла совместно с лабораторией принимает решение о корректировке технологии ингибирования, внеочередной обработке.

Эффективность действия реагента определяется путем сравнения МРП скважинного (и другого) оборудования с применением и без применения реагента с учетом количества подземных и капитальных ремонтов по причине коррозии оборудования, расходов на заменяемое оборудование.

Для контроля скорости коррозии и защитного действия реагентов могут использоваться датчики типа Монитор-Зонд (гравиметрия и метод LPR), установленные на выкидных линиях работающих скважин, а также образцы-свидетели коррозии: в газлифтных скважинах для этих целей используются ловильные головки газлифтных клапанов, в скважинах ЭЦН - кассеты с образцами, подвешенные на проволоке внутри НКТ.

Эффективность ингибиторов коррозии должна быть не менее 90%: т. е. должно быть достигнуто снижение скорости коррозии в 10 и более раз^{*)}. В случае, если эффективность ингибиторной защиты будет недостаточной, необходимо увеличить удельный расход ингибитора, закачивать другой ингибитор или изменить периодичность обработки.

^{*)} - При низкой фоновой (контрольной) скорости коррозии ингибитор может не обеспечить защитное действие $\geq 90\%$. В таком случае эффективность защиты определяется остаточной скоростью коррозии, которая должна быть не выше 0,05 мм/год по образцам-свидетелям.

3.1.9 Применение защитных покрытий, стойких к воздействию микроорганизмов

Защита металлов от биокоррозии, как и другой вид борьбы с микроорганизмами сводится к приемам ограничения их развития, предотвращения или полного уничтожения. Достигнуть поставленных целей возможно повышением общей коррозионной стойкости металлов и

покрытий; нанесением на поверхность конструкций машин смесей, включающих гидрофобизирующие, ингибирующие вещества и биоциды; применением ЛКП, обладающих биоцидными свойствами или включающих биоциды; поддержанием определенных условий эксплуатации (относительная влажность воздуха не более 80 %, температура не выше 20 °С, воздухообмен, очистка воздуха и поверхностей конструкций от механических загрязнений); вводом в водные среды эффективных добавок бактерицидов; применением катодной защиты для подземных сооружений, протекторной защиты для гидросооружений и плавсредств; применением рецептур для консервации, содержащих ингибиторы коррозии, в том числе летучие.

Коррозионная стойкость металлов и покрытий может быть повышена применением металлов и покрытий, устойчивых против атмосферной коррозии; металлических покрытий, которые являются ядами для микроорганизмов (цинк, свинец); снижением шероховатости и очисткой поверхности металлов от загрязнений всех видов; использованием в растворах, предназначенных для нанесения покрытий, биоцидных веществ (борная кислота и ее соли, полиамины и полиимины, оксихинолин и его производные и т. п.) и удалением из растворов веществ, которые могут адсорбироваться на поверхности и в порах покрытия и служить питательной средой для микроорганизмов (декстрин, крахмал, столярный клей, сахара, аминокислоты, цианиды и т. п.).

Комплексные соединения меди с различными органическими кислотами (щавелевой, пировиноградной, кетоглutarовой, яблочной, винной, лимонной и др.) обладают биоцидностью, как и ионы меди. Однако увеличение их концентрации снижает токсичность комплекса. Многие активные добавки, вводимые в электролиты, тоже имеют высокую биоцидность (бензтриазол, иодаллилуротропин, полиэтиленимин, некоторые алифатические и ароматические альдегиды).

Для ингибирования бактериальной коррозии, стимулируемой накопительными культурами СВБ, и подавления жизнедеятельности последних разработаны методы защиты с применением ингибиторов-бактерицидов из классов нитропарафинов, селенсодержащих би- и тетрациклических органических соединений, вводимых в интервале концентраций 0,1-0,2 г/л. При этом практически полностью предотвращается образование сероводорода. Эффективную защиту водоохлаждающих систем от биоповреждений микробными ассоциациями обеспечивает смешанный цинк-хромат-фосфатный ингибитор коррозии.

Гидрофобизирование пористых покрытий (металлических, фосфатных, оксидных) осуществляют пропиткой 5-15 % раствором ГКЖ-94 в бензине Б-70. Для меди, медных сплавов и покрытий сочетание предварительной обработки поверхностей изделий в патирующих растворах с последующей пропиткой приведенным гидрофобизирующим составом обеспечивает защитную способность покрытий в течение многих лет.

Защита металлической арматуры заглубленных в почву бетонных сооружений осуществляется введением в строительный материал или нанесением на поверхность конструкций силиконов, щелочных, щелочноземельных и цинковых солей кремнефтористо-водородной кислоты, солей и окислов меди. Однако рекомендуемые добавки, введенные в бетон, теряют свою активность, а на поверхности конструкций имеют недостаточную стабильность.

Катодная защита ингибирует рост микроорганизмов. Это явление может быть объяснено следующими причинами:

- ионы водорода поступают к катоду в большем количестве, чем могут быть использованы микроорганизмами;
- молекулярный водород образует защитную пленку на поверхности металла, тем самым образуется избыток гидроксильных ионов (анодная зона), вследствие чего идет процесс подщелачивания (рН увеличивается до 9...10) и создаются среды, подавляющие развитие бактерий и грибов.

Предотвращение обрастания микроорганизмами и биокоррозии в водных и органических растворах достигается обработкой поверхности изделий радиоактивным технецием или его соединениями. Толщина покрытий от моноатомного до 0,127 мм. Способ нанесения электрохимический, катодный, распылением, осаждением из газовой фазы, металлизацией, осаждением в вакууме.

Консервация и применение ингибиторов, обладающих биоцидными свойствами, позволяет в условиях эксплуатации обеспечить достаточно высокую защиту машин, оборудования и сооружений от коррозии и воздействия микроорганизмов. Из известных средств заслуживают внимания смазочные материалы и масла с присадками, обеспечивающими защиту от атмосферной биокоррозии, а также пленки, бумаги, ткани, обработанные биоцидами, летучие ингибиторы. Применение последних осуществляется: нанесением соответствующих растворов на поверхности металлоконструкций; периодическим распылением их в замкнутом пространстве или в условиях с ограниченным обменом воздуха; предварительной пропиткой упаковочных материалов, вкладышей и поглотителей.

Специальные средства защиты, предотвращающие биокоррозию, появились не так давно. Ранее, как правило, использовались катодная защита и методы и средства защиты от почвенной коррозии. Отмечалось лишь, что для снижения коррозионной опасности с участием СВБ следует избегать анаэробных условий, а в качестве самого действенного защитного средства указывалась аэрация. Для ее повышения рекомендовалось улучшить дренаж заболоченных почв и использовать в качестве грунтовой засыпки крупнозернистые материалы, например гравий. Данный способ борьбы с биокоррозией малоперспективен, так как СВБ не погибают в присутствии кислорода, в то же время возникают дополнительные проблемы с обычной коррозией.

Также предполагалось, что в основе действия традиционной катодной защиты лежит неблагоприятный для СВБ сдвиг в крайне отрицательную щелочную область. Эффективным считалось применение катодного тока с плотностью до 160 мА/дм². Значение рН при этом достигали 9-10. однако, как указывалось ранее, на практике сохраняется как количество СВБ, так и их активность. Таким образом, возникла необходимость применения более эффективных методов борьбы с биокоррозией, которые в настоящее время подразделяются на физические и химические.

3.2 Физические методы борьбы с биологической коррозией

К физическим методам борьбы с СВБ относятся рентгеновское и ультрафиолетовое облучение, воздействие ультразвуком, радиационное облучение λ -, β -, γ -лучами, тепловое воздействие, а также применение токов высокой частоты.

Ионизирующее излучение обладает высокой проникающей способностью, при этом эффект воздействия зависит от дозы облучения. Нередки случаи, когда излучения в малых дозах стимулирует интенсивность жизненных процессов. Однако с возрастанием дозы излучения все резче проявляется угнетающее действие лучей – изменяются морфологические и физиологические свойства бактерий, задерживается их рост и размножение. Дальнейшее увеличение лучистой энергии вызывает гибель бактериальной клетки.

Установлена возможность уменьшения скорости биокоррозии стали путем стерилизации вод ультрафиолетовым излучением с длиной волны 254-257 нм. Скорость коррозии углеродистой стали в облученных водах снижается до 50 %, благодаря подавлению жизнедеятельности СВБ, тионовых и железобактерий.

Методы обработки питьевой воды ультрафиолетовым излучением, применяемые в России, не достаточно эффективны для уничтожения спорообразующих бактерий, вирусов, грибов, водорослей и плесени.

Действующие в России, плотности ультрафиолетового потока в 16-20 мДж/см² для питьевой воды, и 28-30 мДж/см² для хозяйственно - бытовых и промышленных стоков не обеспечивают эффективной инактивации патогенной микрофлоры.

3.2.1 Обеззараживание воды ультрафиолетом с ультразвуком

Одним из методов является одновременное воздействие на воду ультразвука и ультрафиолета, применяемого в новой технологии обеззараживания воды под названием «Лазурь». В ее основе непрерывная обработка воды ультрафиолетовым излучением, с плотностью потока не менее 40 мДж/см.кв. и длиной волны 253,7 нм и 185 нм с одновременным ультразвуковым воздействием плотностью около 2 Вт/см² и акустическими колебаниями. Предлагаемая технология «Лазурь» успешно реализована и апробирована в бактерицидных установках модульного исполнения серии «Лазурь–М» (рисунок 8).

В открытой печати практически отсутствует информация по применению физических методов для обеззараживания нефтепромысловых вод от коррозионно-опасной микрофлоры, в частности – от СВБ. Учитывая жесткие требования к качеству обеззараживаемой воды (высокую прозрачность воды, КВЧ ≤ 20 мг/л, содержание нефтепродуктов не более 2 мг/л), можно констатировать, что даже комбинированный метод (ультразвук + ультрафиолет) не может быть использован для дезинфекции сточных вод, не говоря уже об индивидуальных физических методах. При соответствующей предварительной подготовке (фильтрация), комбинированный метод (ультразвук + ультрафиолет) может быть использован для подавления биоценоза подземных вод, используемых для подпитки системы ППД. Однако, следует отметить, что уничтожение бактерий происходит лишь в момент прохождения воды через установку и если система ППД уже заражена прикрепленными формами бактерий, данный метод не окажет на них никакого воздействия.



Рисунок 8 – Установка модульного типа «Лазурь-М»

В качестве источника γ -излучения в установках используют радиоактивный кобальт (^{60}Co). Основная масса бактерий (90 %) погибает при относительно невысоких дозах облучения 10000-15000 Р. Основным критерием, характеризующим коррозионную активность СВБ, является концентрация биогенного сероводорода. Разработанный метод заметно угнетает развитие СВБ, а при летальных дозах γ -излучения полностью прекращает жизнедеятельность бактерий и образование в среде основного коррозионного агента – сероводорода.

Чувствительность бактериальных клеток к радиоактивным излучениям зависит от состава экологической среды обитания микроорганизмов, возраста культуры бактерий, наличия кислорода, температуры, pH среды, условий культивирования до и после облучения и др.

Характерной особенностью излучений является их способность вызывать ионизацию атомов и молекул, что приводит к разрушению молекулярных структур, вызывает патологические изменения в клетках и отмирание микроорганизмов.

В настоящее время имеется множество способов термического воздействия на микроорганизмы, в которых рабочим агентом является пар высокого давления. Создана установка непрерывного действия, и разработан способ обеззараживания сточных вод с использованием струйных аппаратов. Установка предназначена для стерилизации сред, содержащих споровые и неспоровые микроорганизмы. Испытания показали, что полная инактивация СВБ наступает при мгновенном нагреве воды до 90 °С.

Известен метод стерилизации воды путем применения электрогидравлического эффекта (ЭГЭ) – высоковольтного импульсного разряда в жидкости, сопровождающегося резким повышением температуры, гидравлического давления в канале разряда и так далее. Отмечена перспективность применения ЭГЭ для обеззараживания воды.

В настоящее время в опытных, опытно-промышленных и промышленных масштабах выпускается достаточно широкий ассортимент установок, реализующих физические методы. Это установки СТЭЛ, АКВАХЛОР и им подобные для электролиза воды, кавитационные установки, ультразвуковые и акустические установки, установки ультрафиолетового (УФ) облучения и др. Кавитационные и электролизные установки испытывались в промысловых условиях ООО «РН-Юганскнефтегаз» и показали низкую эффективность в отношении подавления СВБ.

В этой связи на сегодняшний день нет альтернативы химическим методам обеззараживания.

3.2.2 Подавление жизнедеятельности СВБ с помощью аппаратов магнитогидродинамической обработки

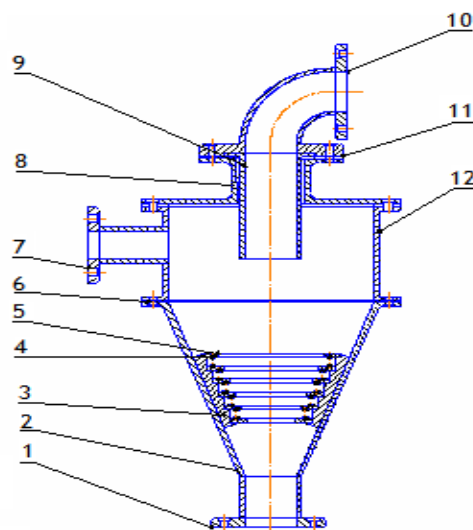
Магнитогидродинамическая обработка в нефтегазовой отрасли довольно новое понятие [22]. Применение технологии МГДО с встроенными магнитными вставками позволяет полностью снять проблему образования отложения сульфатов и карбонатов на внутренней поверхности трубопроводов. Данные устройства помимо антибактериальных свойств,

дают возможность исключить ингибирование солеотложения и, иногда, обойтись без кислотных обработок трубопроводов с целью удаления отложений солей, предотвратит разрушение эмульсий. Значительным плюсом применения МГДО является, их эффективность как для подавления анаэробных бактерий, так и для аэробных.

Принцип действия МГДО заключается в процессе принудительного переноса индуцируемым электрическим полем ионов разного знака в различные области объема обрабатываемой технологической жидкости, что изменяет ее свойства так, как это необходимо в конкретной ситуации. Таким образом, данные устройства позволяют реализовывать ресурсосберегающие технологии, заключающиеся в манипулировании микрочастицами технологической жидкости с целью их локализации в определенных ее слоях, что дает возможность управлять свойствами нефтяных флюидов.

К сожалению, унифицированного устройства для МГДО, способного решить две или более задачи, например, для удаления солей и бактерицидной обработки, не создано.

В результате проведенных исследований и расчетов сконструирован устройство для МГДО - гидроциклон с магнитными вставками для подавления жизнедеятельности СВБ, а также очистки технологической жидкости от механических примесей. Конструкция гидроциклона представлена на рисунке 9. Все металлические детали конструкции выполнены из нержавеющей стали.



1 - фланец для слива шлама; 2 - коническая часть для ускорения движения потока; 3 - уголок для крепления колец с магнитами; 4 - магнит постоянный; 5 - кольцо; 6 - фланцевое соединение частей гидроциклона; 7 - фланец для подачи среды; 8 - литая крышка гидроциклона; 9 - вставной патрубок для очищенной среды; 10 - колено-фланец для слива очищенной среды; 11 - прокладка резиновая уплотнительная; 12 - цилиндрическая часть гидроциклона

Рисунок 9 – Устройство для проведения антибактериальной обработки технологических жидкостей

Таким образом, используя подобное устройство, можно полностью подавлять жизнедеятельность форм СББ, предотвращать перенос бактерий и заражение ими трубопроводов и оборудования нефтяных промыслов.

При этом исключается необходимость применения дорогостоящих, опасных для человека и других живых организмов бактерицидов, увеличивается энергоэффективность процесса обработки потоков жидкостей.

Исследования по подавлению жизнедеятельности адгезированных СББ показали, что использование антибактериального устройства для воздействия на планктонные бактерии, заключается в уничтожении кислород сульфат-ионов, которые необходимы для анаэробного дыхания бактерий, приводит к полному исчезновению СББ. Развитие СББ невозможно при концентрации сульфат-ионов до 0,05-0,10 % масс., так как при этом не происходит размножения бактерий. Однако проблема подавления жизнедеятельности адгезированных форм бактерий, образующих колонии на стенках

трубопроводов и оборудования, остается открытой.

Принудительное провоцирование кристаллообразования в технологической жидкости (например, образование микрокристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ размерами менее 1 мкм при добавлении в нее доступного и недорогого раствора хлорида кальция) приводит к тому, что в дальнейшем в объеме раствора образуется взвесь микрокристаллов гипса вместо гидратированных сульфат-ионов и отложений солей жесткости на внутренней поверхности оборудования. Связанные в микрокристаллах сульфат-ионы не участвуют в биогенной сульфатредукции. Для получения микрокристаллов малорастворимых солей с сульфат-ионами необходимо ввести в технологическую жидкость противоионы высокой концентрации, способные связывать растворенные сульфат-ионы в малорастворимые соли. Отсюда следует, что перед проведением МГДО с целью удаления сульфат-ионов из технологических жидкостей сначала в них дозируют растворы солей, содержащих противоионы, например, катионы Ca_2^+ .

При проведении МГДО происходит образование мелкокристаллического шлама гипса, который может быть выведен из технологической жидкости путем отстаивания или фильтрации. В этом случае концентрация сульфатов значительно ниже границ интервала, в котором возможно развитие СББ. Лабораторными и натурными испытаниями доказано, что с увеличением количества каскадов магнитогидродинамической обработки скорость биокоррозии стали существенно снижается. Изменяется и ее характер: язвенная коррозия уступает место равномерной, которая не приводит к существенному снижению безопасности эксплуатации нефтепромыслового оборудования.

4 ОЦЕНКА БАКТЕРИЦИДНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАГЕНТОВ ОТНОСИТЕЛЬНО ПЛАНКТОНОВЫХ ФОРМ СВБ НА ПРИМЕРЕ ВАНКОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В последние годы в на Ванкорском месторождении прослеживается тенденция роста количества отказов погружного оборудования добывающих скважин по причине коррозии. На данный момент на Ванкорском месторождении коррозионный фонд составляет 14% от общего механизированного фонда. Средняя наработка по коррозионному фонду составляет 463 сут. [26].

Проанализирован химический состав попутно-добываемых вод Ванкорского месторождения, были определены основные коррозионно-опасные компоненты вод, включая растворенные коррозионно-агрессивные газы и планктонные сульфатовосстанавливающие бактерии.

4.1 Анализ отложений с НКТ и УЭЦН скважин Ванкорского месторождения

Проведены минералогические исследования отложений с УЭЦН и внутренней поверхности НКТ скважин.

Твердые и вязкие отложения, отобранные с УЭЦН и путем соскоба с поверхности НКТ анализировались в несколько этапов:

- 1) отмывкой хлороформом – для отделения органической составляющей от неорганической;
- 2) далее в неорганической составляющей анализировался минералогический состав;
- 3) если основная часть неорганической составляющей представляла продукты коррозии и выпавшие соли и не идентифицировалась по минералогическим признакам, то определяли элементный состав отложения.

Органическая составляющая представляет собой в основном АСПО и связанную нефть.



Рисунок 10 – отложения со скважин

Представленный анализ указывает на протекание коррозионных процессов на внутренней поверхности НКТ и рабочих органах погружных насосов. Об этом свидетельствует наличие в отложениях не только оксидов железа, но и оксидов марганца, меди, никеля. Наличие в отложениях зерен кварца указывает на протекание абразивного износа внутренней поверхности НКТ, что усиливает коррозионные процессы. Этому способствует и наличие продуцируемого СВБ сероводорода, приводящее к образованию сульфида железа.

4.2 Оценка биозараженности нефтепромысловых сред Ванкорского месторождения

Для обнаружения и культивирования СВБ использовалась среда Постгейта “В” следующего состава:

Таблица 10 – состав среды

Калий фосфорнокислый двузамещенный	0,5 г;
натрий хлористый	1,0 г;
кальций сернокислый	1,0 г;
магний сернокислый	2,0 г;
натрий молочнокислый	3,5 г
дрожжевой экстракт	1,0 г;
аскорбиновая кислота	1,0 г;

тиогликолевая кислота	0,5 г;
железо сернокислосое закисное	1,0 г;
натрий сернистый	0,2 г;
водопроводная вода	1,0 л

Для обнаружения и количественного подсчета бактерий пробы вод были рассеяны в склянки с питательными средами методом предельных разведений, описанным в главе 3 данной работы. Сущность метода заключается в определении минимального количества посевного материала, содержащего одну бактериальную клетку. Расчет клеток бактерий провели по формуле:

$$M=10n-1/V, \quad (1)$$

где М - количество бактериальных клеток в исходной воде;

10 - коэффициент разбавления;

п - порядковый номер разведения, из которого сделан посев в последнюю склянку, где отмечен рост бактерий;

V - объем исходной воды, взятой для посева, мл.

Индекс активности для СВБ определялся по скорости образования сульфида железа в посевной склянке. Индекс активности принимают равным 100 единицам при образовании черного осадка сульфида железа за 1 сутки, 50 - при образовании осадка за 2 суток, 33 - при образовании осадка сульфида за 3 суток и т. д.

Индекс активности рассчитывали по формуле:

$$J = 100/a, \quad (2)$$

Результаты определения количества и индекса активности СВБ в отобранных пробах представлены на рисунке 10. Как следует из результатов, содержание СВБ в пробах добываемой продукции варьируется в широких пределах – от единиц до 10⁷ кл./см³. Продукция практически всех пластов, включая водоносные, заражена СВБ. Средняя зараженность СВБ проб из Яковлевской свиты и Нижнехетской свиты 3-4 составляет 10⁵ кл./см³, из Нижнехетской свиты 1 – 10³ кл./см³, из водоносных пластов – 10¹ кл./см³.

Биозараженность подтоварной воды, используемой для ППД, составляет 104-107 кл./см³. Индекс активности СВБ очень высокий – в большинстве проб почернение в склянках появляется уже к концу вторых суток термостатирования.

В проанализированных фрагментах НКТ со скв. 536, 322 и 724 живых форм адгезированных СВБ не обнаружено. Это скорее всего связано с тем, что с момента подъема НКТ до исследования соскобов прошло много времени, что и привело к гибели адгезированного биоценоза. В устьевых пробах со скважин 536 и 322 содержится большое количество – 106 кл./см³ планктонных СВБ.

Анализ СВБ зараженности промысловых вод, отобранных в системах нефтесбора и ППД представлен ниже (рисунок 10). Как видно из полученных данных, нефтепромысловые воды имеют высокую степень зараженности клетками СВБ. Наличие планктонных форм СВБ также является одним из факторов возможных причин коррозионного воздействия на ГНО.

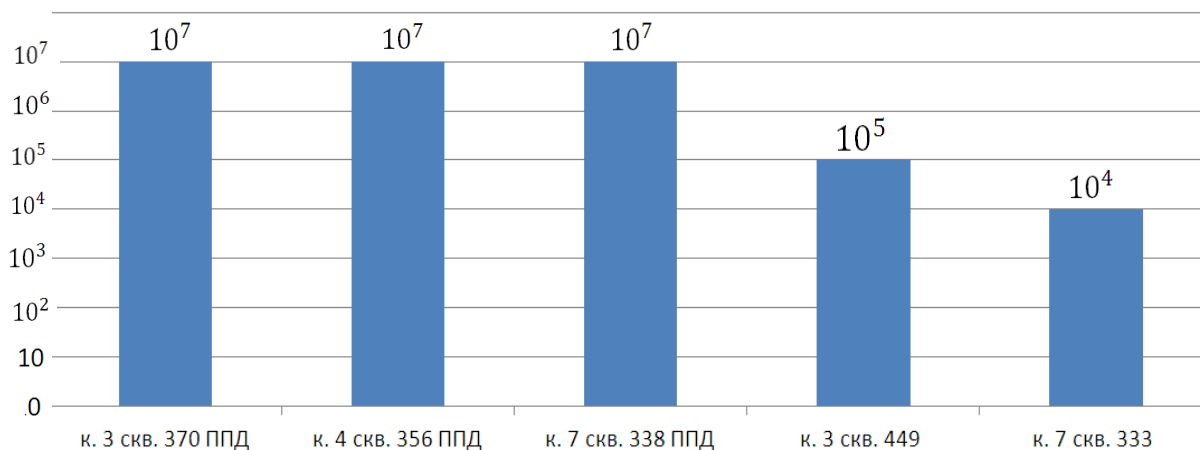


Рисунок 11 –Содержание планктоновых клеток. Пробы Ванкорского месторождения

По результатам исследования можно наблюдать высокую микробиологическую зараженность СВБ попутно-добываемых и закачиваемых вод. Наибольший уровень зараженности выявлен на скважинах Яковлевской свиты 3-7 и Нижнехетской свиты 3-4: в среднем 104 – 105 кл./см³, чуть ниже зараженность скважин Нижнехетской свиты 1: в среднем

103 кл./см³. Зараженность водозаборных скважин ниже, чем добывающих: по Долганской свите 1-3 она в среднем составила 102 – 103 кл./см³, по свите Дл1-Нс – лишь единицы клеток/см³. Однако в смешанной воде, поступающей для ППД, уровень зараженности СВБ достаточно высокий и примерно соответствует уровню зараженности в добывающих скважинах. Имеющийся уровень микробиологической зараженности позволяет отнести этот фактор к существенным в коррозионном процессе.

На основании выполненного анализа технологий очистки воды от СВБ и имеющегося уровня зараженности на месторождении возможна реализация следующих вариантов бактерицидных обработок, описанных в Главе 3 настоящей работы:

- периодическая ударная обработка бактерицидом резервуаров сбора подтоварной воды на УПСВ-ЮГ, ЦПС для подавления бактериальной микрофлоры в наземном оборудовании и ПЗП нагнетательных скважин. Периодичность должна составлять: не менее 1 раза в 2 месяца, т.е. 6 обработок в первый год внедрения технологии с последующим снижением периодичности до 1 обработки в квартал (второй год внедрения технологии) и 1 обработки в полугодие (третий год внедрения технологии);

- периодическая ударная обработка бактерицидом подтоварной воды на УПСВ-ЮГ, ЦПС на вход насосов откачки воды в систему ППД для подавления биоценоза в ПЗП нагнетательных скважин. Периодичность должна составлять: не менее 1 раза в 2 месяца, т.е. 6 обработок в первый год внедрения технологии с последующим снижением периодичности до 1 обработки в квартал (второй год внедрения технологии) и 1 обработки в полугодие (третий год внедрения технологии);

- чередование периодической и постоянной обработки бактерицидом подтоварной воды. Частота периодической ударной обработки бактерицидом резервуаров сбора подтоварной воды на УПСВ-ЮГ, ЦПС для подавления бактериальной микрофлоры в наземном оборудовании и ПЗП нагнетательных скважин должна составлять не менее 1 раза в 3 месяца (в

первый и второй годы внедрения технологии) с последующим снижением периодичности до 1 обработки в полугодие (3 год внедрения технологии). Также должна быть предусмотрена постоянная подача бактерицида в эффективной дозировке для подавления планктонных форм СВБ на вход насосов откачки воды в систему ППД для недопущения развития биоценоза между ударными обработками;

- периодическая ударная обработка бактерицидом нагнетательного фонда скважин, аккумулирующих зараженную микрофлорой воду УПСВ-ЮГ, ЦПС. Периодичность должна составлять: не менее 1 раза в 2 месяца, т.е. 6 обработок в первый год внедрения технологии с последующим снижением периодичности до 1 обработки в квартал (второй год внедрения технологии) и 1 обработки в полугодие (третий год внедрения технологии) для каждой нагнетательной скважины;

К предлагаемым вариантам бактерицидной обработки для подавления существующего биоценоза для обеззараживания пресной воды, поступающей на УПСВ-ЮГ, ЦПС с водозаборов, предлагается технология «Лазурь», заключающаяся в последовательной обработке пресных и артезианских вод ультрафиолетовым излучением с плотностью потока не менее 40 мДж/см.кв. и длиной волны 253,7 нм и 185 нм с одновременным ультразвуковым воздействием плотностью около 2 Вт/см² и акустическими колебаниями.

4.3 Исследование эффективности применения биоцидов в отношении форм СВБ

Для оценки бактерицидной эффективности реагентов относительно форм СВБ [] круглые металлические образцы с площадью поверхности 2 см² шлифовали мелкой шкуркой («нулевкой») и затем обрабатывали 70 % раствором этанола. Подготовленные образцы собирали в батареи, помещали в стерильные цилиндрические ячейки, вносили среду Постгейта В и накопительную двух- трехсуточную культуру СВБ в количестве 5...10 % от объема среды, закрывали герметично пробкой и помещали в термостат при

температуре 32...34 °С на 6...8 дней. За этот период инкубации на металле формируется биопленка, представляющая собой клетки СВБ, «зафиксированные» на поверхности выделяемыми ими биополимерами.

В ряд маркированных стерильных пробирок заливали определенный объем стерилизованной МПВ и вводили дозированное количество испытуемого реагента. Образцы со сформировавшейся на них биопленкой доставали из пробирок стерильным пинцетом, помещали в пробирки с реагентом и герметично закрывали резиновой пробкой. Пробы выдерживали при комнатной температуре 24 часа.

Затем выдержанные в реагенте образцы с адгезированными клетками помещали во флаконы со стерилизованной МПВ объемом 2 см³. Флаконы устанавливали в ультразвуковую ванну и включали ультразвук на 1 минуту. За это время биопленка диспергируется в воду, при этом отрицательного воздействия на бактерии не происходит. После отстаивания дисперсии во флаконе, жидкость из верхней части флакона отбирали стерильным шприцем, вносили во флакон с питательной средой Постгейта В и инкубировали в термостате в течение 14 суток при температуре 32...34 °С.

О росте и развитии СВБ судили визуально по образованию черного осадка сульфида железа во флаконе. Отсутствие черного осадка свидетельствует о полном подавлении роста адгезированных СВБ.

Образец, не бывший в контакте с реагентом, служил для контроля роста бактерий. Для количественного определения концентрации СВБ на единицу поверхности металла образца использовали метод предельных разведений. Количество клеток на единицу поверхности в контрольном образце составило 10⁷ кл./см².

Наиболее эффективным биоцидом относительно адгезированных форм СВБ является реагент THOR PHB 20, который подавляет развитие СВБ уже при дозировке 500 мг/л. Биоцид «Биолан», реагенты комплексного действия СНПХ-1004Р, Напор-1007, Напор-1010Б и Кватрамин-1002 подавляют

развитие СВБ при дозировке 1000 мг/л. Ранжирование реагентов по степени снижения эффективности выглядит следующим образом:

THOR PHB 20 > Биолан = СНПХ-1004Р = Напор 1010Б = Напор 1007 = Кватрамин 1002 > Сонцид 8104 > ЛПЭ – 321

В лабораторных тестах оценена совместимость ингибиторов коррозии Юникор WS102, Сонкор 9011, Аквакор 5115 Т, Азол 5030В и Ипроден К-2 м А с биоцидами марки «Биолан» и Сонцид 8104. Оценка совместимости произведена путем сравнения эффективности процесса ингибирования при их совместном присутствии в эффективных дозировках.

Результаты тестов представлены в таблице 11.

В результате тестов установлено, что при совместном присутствии ингибиторов коррозии и биоцида «Биолан» в эффективных дозировках для постоянного ингибирования наблюдается незначительное снижение эффективности действия ингибиторов коррозии, в присутствии же биоцида Сонцид 8104, наоборот, некоторое повышение эффективности действия. В целом, существенного влияния на эффективность процесса ингибирования коррозии введение данных марок биоцидов не оказывает.

Таблица 11 - Результаты тестирования ингибиторов коррозии в присутствии биоцидов на Ванкорском месторождении

Марка реагента	Т=60°С		
	Эффективность (%)		
	ИК в дозировке 20 мг/л	ИК в дозировке 20 мг/л, "Биолан" - 100 мг/л	ИК в дозировке 20 мг/л, "Сонцид" - 250 мг/л
Юникор WS102	93	92	93
Азол 5030В	92	85	93
Ипроден К-2 А	81	80	82
Сонкор 9011	93	90	94
Аквакор 5115 Т	93	91	93

Следует отметить, что для многих биоцидов характерным является относительно высокая температура замерзания товарной формы. Поэтому наиболее распространенной технологией их применения является периодическое дозирование, которое возможно осуществить при использовании реагента в зимних условиях. Для постоянного дозирования наиболее широко применяются реагенты комплексного действия ингибиторы-бактерициды.

4.4 Возможность применения МГДО

Определить возможную эффективность магнитогазодинамической технологии можно проведя аналогию со случаями применения на других месторождениях.

Результаты физико-химического анализа вод Ванкорского месторождения представлены в таблице 12.

Схожий состав и концентрация СВБ были обнаружены на воде систем ППД некоторых промыслов ОАО «АНК «Башнефть».

Таблица 12 – Физико-химический анализ вод

№	Свита	Место отбора	Концентрация катионов и анионов, мг/л								H ₂ S, мг/л	CO ₂ , мг/л	O ₂ , мг/л	рН	Минерализация, мг/л	СВБ, кл./мл	
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	Fe _{общее}	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Ba ²⁺							Si ²⁺
1	Яковлевская свита 3-7	устье	460	330	6548	6	< 10	11484	854	0	124	следы	45		7.2	19806	10 ⁷
2		устье	692	90	6734	6	< 10	11654	580	0	141	следы	39		6.9	19897	10 ²
3		устье	433	127	6692	4	< 10	11117	732	0	103	следы	42		7.2	19208	10 ⁵
5		устье	277	170	410	7	< 10	1104	1068	0	115	следы	42		7.8	3151	10 ⁶

7	ус ть е	247	136	7177	5	< 10	11122	1525	0	127	следы	54		7.8	2033 9	10 ⁶
8	ус ть е	69	39	7872	9	< 10	11012	2440	0	55	следы	54		7.7	2149 6	10 ⁶
9	ус ть е	286	68	6906	5	< 10	11036	695	0	101	следы	28		7.7	1909 7	10 ⁴
1 0	ус ть е	320	110	6763	4	< 10	10846	976	0	117	следы	35		7.3	1913 6	10 ⁶

Установлено, в частности, что для пластовых вод месторождения ООО «Башнефть–Янаул» при дозировании в систему 0,015 кг/м³ 20 %-ного раствора хлорида кальция, использовании 5-ти каскадного устройства для МГДО и фильтра тонкой очистки (до 10 мкм) с песчаной загрузкой на экспонировавшихся образцах из стали 20 локальных коррозионных поражений, характерных для сред, зараженных СВБ, обнаружено не было. Без применения данной технологии количество локальных коррозионных поражений на этих промыслах по пяти образцам свидетелям составило в среднем 6,5 шт. на 10 км трубопроводов (зараженность среды СВБ - 106 кл/см³). Использование такой технологии позволяет полностью исключить рост СВБ в системе промысловых нефтепроводов и, тем самым, значительно повысить безопасность эксплуатации объектов нефтяных промыслов. Кроме того, внедрение данной технологии дает возможность полностью исключить или минимизировать использование весьма токсичных и дорогостоящих реагентов – бактерицидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По ходу выполнения данной работы были выполнены все поставленные задачи.

Во-первых, проведен литературный обзор с целью постановки цели и задач. Для этого рассмотрено оборудование и условия возникновения явления коррозии на нефтепромысле, изучен химический состав попутно-добываемых вод, определены основные коррозионно-опасные компоненты вод, включая планктонные сульфатвосстанавливающие бактерии. Во-вторых, рассмотрен механизм биокоррозии, существующие методы исследования и методы борьбы с ней. Можно сказать, что проблема биозараженности в сфере добыче, переработки и транспортировки нефти и газа не должна оставаться без внимания.

На основании исследованного материала, был проведен анализ проблемы коррозии на Ванкорском месторождении. Определен уровень биозараженности. Проведено тестирование биоцидов, ингибиторов коррозии и комплексных реагентов, определение совместимости применяемых реагентов. Выбраны методики проведения бактерицидных и противокоррозионных обработок с применением ингибиторов коррозии и биоцидов на фонде скважин.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Коррозия нефтегазового и нефтепромыслового оборудования. Учебное пособие / И.Г. Абдуллин, С.Н. Давыдов, М.А. Худяков, М.В. Кузнецов. – Уфа, 1990.
2. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии / Э.М. Гутман, К.Р. Низамов, М.Д. Гетманский, Э.А. Низамов и др. – Недра, 1983.
3. Особенности эксплуатации обводившихся скважин погружными центробежными насосами / Л.С. Каплан. – ВНИИОЭНГ, 1980.
4. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии / Л.С. Саакисян, А.П. Ефремов, И.А. Соболева и др. – Недра, 1985.
5. Повышение коррозионной надежности газоперерабатывающих комплексов ПНГ / Н.Д. Войтех, Ю.А. Журавлев - ОАО «НИПИгазопереработка, 2011.
6. Основы нефтегазопромыслового дела / В.И. Кудинов, 2005.
7. Эксплуатация систем поддержания пластового давления при разработке нефтяных месторождений / Ю.В. Зейгман, 2007.
8. Химия воды и микробиология / Т.А. Карюхина, И.Н. Чурбанова – 1974.
9. Химия воды и микробиология / Н.Ф. Возная, 1979.
10. Стандартные термины в водной хозяйстве / В.Н. Акимов, 1999.
11. Борьба с образованием сероводорода в нефтяных пластах при заводнении / А.Д. Ли, П.И. Полюбай, 1974.
12. СанПиН 2.1.41074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества, 2001.
13. Основы гидрохимии / О.А. Алекин, 1953.
14. Физикохимия воды и водных растворов / А.Ф. Никифоров, Е.А. Мигалитий и др. - 2003.
15. Микрофлора нефтяных месторождений [Текст] / Е.П. Розанова, С.И. Кузнецов – «Наука», 1974.
16. Обследование зараженности закачиваемых и добываемых вод микроорганизмами-агентами биокоррозии и биообразований для разработки технологии повышения нефтеотдачи применением биоцидов/ Н.И. Хисамутдинов, А.Г. Телин, и др. - Отчет малого предприятия «Нефтегазтехнология», 1991-1992.
17. Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах / С.И. Кузнецов, 1970.

18. Биохимия сульфатвосстанавливающих бактерий / Е.Н. Чеботарев, 1978.
19. Рубенчик, Л.М. Сульфатвосстанавливающие бактерии / Л.М. Рубенчик. – Изд-во АН СССР, 1947.
20. Лабораторный практикум по дисциплине «Микробиологическая коррозия» / О.Р. Латыпов, 2014.
21. РД 39-0147103-350-89 “Оценка бактерицидной эффективности реагентов относительно адгезированных клеток СВБ при лабораторных испытаниях», 1990.
22. Гирфанов А.К. Использование магнитогидродинамической обработки для подавления жизнедеятельности бактериальной флоры нефтяных месторождений / А.К. Гирфанов, О.Р. Латыпов и др., 2007.
23. Отчет о научно-исследовательской работе «Исследования проб добываемого флюида, сырой нефти и попутного нефтяного газа Юрубчено-Тохомского месторождения», 2009.
24. Отчет по определению содержания сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти и попутного нефтяном газе Юрубчено-Тохомского НГКМ, 2009.
25. Публичный аналитический доклад по направлению научно-технического развития «Новые технологии добычи и использования углеводородного сырья», 2014.
26. Отчет ООО «УфаНИПИнефть по теме «Определение причин коррозии погружного оборудования и НКТ и разработка методов борьбы с коррозией в условиях Ванкорского месторождения, 2013.